PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-011250

(43)Date of publication of application: 13.01.1995

(51)Int.Cl.

CO9K 11/64

(21)Application number: 06-004984

(71)Applicant: NEMOTO TOKUSHU KAGAKU KK

(22)Date of filing:

21.01.1994

(72)Inventor: MURAYAMA YOSHIHIKO

TAKEUCHI NOBUYOSHI

AOKI YASUMITSU

MATSUZAWA TAKASHI

(30)Priority

Priority number: 05103310 Priority date: 28.04.1993 Priority country: JP

(54) LIGHT-STORING FLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorescent material having prolonged decay characteristic of luminescent screen, high chemical stability and high light resistance for a long period of time.

CONSTITUTION: The objective material contains a compound of the formula: MAI2O4 where M is at least one metal selected from calcium strontium and barium, as a mother crystal. Magnesium can be used as M. Europium can be added as an activator. Coactivator may be added, too.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開發号

特開平7-11250

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.CL*

裁別配号

庁内整理番号

ΡI

技術表示的所

C09K 11/64

CPM

9159-4H

審査部求 京部求 語求項の数5 OL (全 26 页)

(21)出顯番号

特顯平6-4984

(22)出願日

平成6年(1994)1月21日

(31)優先機主張番号 特額平5-103310

(32)優先日

平5 (1998) 4月28日

(33)優先權主張国

日本 (JP)

(71)出顧人 390031808

机本特殊化学株式会社

東京都杉並区上获1丁目15番1号 丸三ビ

ル内

(72)発明者 村山 義彦

東京都杉並区上校1-15-1 丸三ピル

根本特殊化学株式会社内

(72) 発明者 竹內 信義

東京都杉並区上於1-15-1 丸三ビル

根本特殊化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 県田 博道 (外 8 名)

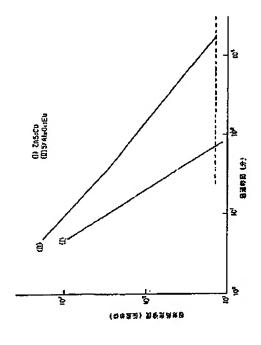
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 番光性蛍光体

(57)【要約】

【目的】長時間の残光特性を有し、化学的にも安定であ り、かつ長期にわたる耐光性に優れる。

【構成】MA1、O、で表わされる化合物で、Mは、カ ルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選 はれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を 母結晶にした。Mにマグネシウムを添加できる。付活剤 としてユウロビウムを添加できる。共付活剤を添加する こともできる.



待開平7-11250

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】MA1、O、で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から遺ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にしたことを特徴とする整光性質光体。

【請求項2】MA1、O。で表わされる化合物で、M は、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素にマグネシウムを添加した複数の金属元素からなる化合物を母結晶にしたことを特徴とする整光性質光体。

【詰求項3】賦活剤としてユウロビウムを、Mで表わす 全展元素に対するモル%で0.001 %以上10%以下添加し たことを特徴とする請求項1または2記載の蓄光性蛍光 体。

【請求項4】共賦活剤としてランタン、セリウム、ブラセオジム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、フリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つ以上の元素を、Mで表わす金属元素に対するモル%で9.051%以上 2010%以下添加したことを特徴とする請求項3記載の著光性蛍光体。

【請求項5】室温で200~450nmの集外線および可視光を照射する時、少なくとも50℃以上の高温域に 熱発光のグロービークを育することを特徴とする請求項 1.2、3または4記載の蓄光性質光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は蓄光性蛍光体、特に屋内外で主に夜間表示用として利用可能な耐光性に優れると 共に、極めて長時間の残光特性を有する新規の蓄光性蛍 光体に関するものである。

[0002]

【従来の技術】一般に営光体の残光時間は極めて短く、外部刺激を停止すると速やかにその発光は減衰するが、まれに紫外線等で刺激した後その刺激を停止した後もかなりの長時間(数10分~数時間)に渡り残光が内眼で認められるものがあり、これらを通常の営光体とは区則して蓄光性営光体あるいは隣光体と呼んでいる。

[0003]との替光性蛍光体としては、CaS:B!(繁青色発光)、CaSrS:B!(青色発光)、2nS:Cu(緑色発光)、ZnCdS:Cu(青色~橙色発光)等の硫化物蛍光体が知られているが、これらのいずれの硫化物蛍光体が、化学的に不安定であったり、耐光性に劣るなど実用面での問題点が多い。現在市場でもっぱら用いられる硫化亜鉛系蓄光性蛍光体(2nS:Cu)も、特に湿気が存在すると紫外線により光分解して具変したり輝度低下するため、屋外で直接日光に曝されるような用途での使用は困難であり、夜光時計や避難誘導行識、屋内の夜間哀示等その用途は限定されていた。

【0004】またこの硫化亜鉛系質光体を夜光時計に用いる場合であっても、肉眼でその時刻を認識可能な残光時間は約30分から2時間程度であり、実用的には、質光体に放射性物質を添加しそのエネルギーで刺激して常時発光する自発光性の夜光塗料を用いざるを得ないのが現状であった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者は、前述のごとき現状に鑑み、市販の硫化物系受光体に比べて 10 遥かに長時間の観光特性を有し、更には化学的にも安定であり、かつ長期にわたり耐光性に優れる替光性蛍光体の提供を目的としたものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】従来から知られている硫化物系質光体とは全く異なる新規の蓄光性質光体材料としてユウロビウム等を賦活したアルカリ土類金属のアルミン酸塩に着目し、種々の実験を行った結果、この蓄光性蛍光体材料が、市販の硫化物系質光体に比べて温かに長時間の残光特性を有し、更には酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れることが確認でき、従来の問題点がことごとく解消でき、放射能を含有しなくとも1晩中視認可能な夜光堂料あるいは顔料として、様々な用途に適用可能な長展光の蓄光性蛍光体を提供することが可能となることが明らかとなったものである。

【0007】前述したような蓄光性蛍光体として、請求項1記載のものは、MA1、O、で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にしたことを特徴とする。請求項2記載の発明は、MA1、O、で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素にマグネシウムを添加した複数の金属元素からなる化合物を母結晶にしたことを特徴とする。

【0008】また請求項3記載のものは、請求項1または2記載の蓄光性質光体に、賦活剤としてユウロビウムを、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001 %以上10%以下添加したことを特徴とする。更に請求項4記載40 のものは、請求項3記載の蓄光性質光体に、共賦活剤としてランタン。セリウム、ブラセオジム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、シスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つ以上の元素を、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001 %以上10%以下添加したことを特徴とする。

【0009】また請求項5記載のものは、請求項1、 2.3または4記載の蓄光性蛍光体のうちで、特に、窒 50 湿で200~450nmの熱外線および可視光を照射す

2/24/2010 4:53 PM

(3)

る時、少なくとも50°C以上の高温域に熱発光のグロー ピークを有することを特徴とする。またこれらの基光性 蛍光体の合成に際しては、 フラックスとしてたとえば硼 酸を 1~10重量%の範囲で添加することができる。ここ で添加量が、1重量%以下であるとフラックス効果がな くなるし、10重量%を越えると固化し、その後の筋砕、 分級作業が困難となる。

[0010]

【実施例】以下、MAI、O、で表される本発明の実施 例を、金属元素 (M) の種類、賦活剤としてのユウロビ 10 ウムの濃度あるいは共賦活剤の種類及び濃度を種々変更 した場合について、順次説明する。最初に金属元素 (M) としてストロンチウムを用い、臓活剤としてユウ ロビウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の蓄 光性蛍光体について、実施例1として説明する。 実施例 1. SrA!」O。:E u 蛍光体の台成とその特 性

試料 1 - (1)

試薬特級の炭酸ストロンチウム146.1 8 (0.99モル) お ウムを酸化ユウロビウム (Eu, O,)で 1.76g (0.005 モル) 添加し、更にフラックスとしてたとえば硼酸を 5g (0.08モル) 添加し、ボールミルを用いて充分に混 合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガ ス(97:3)気流中(流置:0.1 リットル毎分)で、1300 ℃. 1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷 却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッ シュを通過したものを営光体試料1-(1)とした。

【①①11】図1には、合成された蛍光体の結晶構造を ピークの特性から得られた蛍光体はSrA!、〇、のス ピネル構造を有することが明かとなった。図2には本堂 光体の励起スペクトル及び刺激停止後の残光の発光スペ クトルを示した。

【0012】図がら、発光スペクトルのピーク液長が約 520nmの緑色の発光であることが明らかとなった。 次にこのSrAl、O、:Eu蛍光体の残光特性を市販 品で緑色に発光する2mS:Cu巻光性蛍光体(根本特 殊化学 (株)製:品名GSS,発光ビーク波長:530 nm)の残光特性と比較して測定した結果を、図3およ 40 び表2に示した。

【0013】 残光特性の測定は、蛍光体粉末0.05g を内径8mmのアルミ製試料皿に秤り取り(試料厚さ: 0. 1g/cm2)、約15時間暗中に保管して残光を 消去した後、D,,標準光源により200 ルックスの明るさ で10分間刺激し、その後の残光を光電子増倍管を用い た輝度測定装置で計測したものである。図3から明らか なように、本発明によるSェAI、〇、:Eu蛍光体の 残光は極めて大きくその減衰もゆるやかであり、経過時 間とともに2mS:Cu竪光性質光体との残光強度差が - 大きくなることが分かる。また図中に、肉眼で充分に認 識可能な発光強度のレベル(約0.3mCd/m2の輝 度に钼当〉を破線で示したが、このSrAI、O。: E u 蛍光体の残光特性から約2.4 時間後でもその発光が認 識可能であると指定される。実際に刺激後15時間経過 したこのSrAl、O、:Eu蛍光体を肉眼で観察した ところその残光を充分に確認することができた。

【0014】また表2中の試料1-(1)には、刺激停止 後10分、30分および100分後の残光強度を2n S:Cu 蓄光性蛍光体の強度に対する钼対値で示した。 よびアルミナ102 g (lモル)に賦活剤としてユウロピ 20 この表から本発明によるSrAl。〇。:Eu蛍光体の 残光輝度は10分後で2mS:Cu葢光性賞光体の2.9 倍であり100分後では17倍であることが分かる。さら に本発明によるSrA!2O,:Eu 生光体を光刺激し た際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカー ブ)をTLDリーダー(KYCKKO TLD-2000システム)を 用いて調査した結果を図4に示した。図から本蛍光体の 熱発光は約40℃、90℃、130℃の3つのグロービ ークからなり約130°Cのピークがメイングローピーク であることが分かる。図中の破線で示した2n5:Cu XRD (X線回折)により解析した結果を示した。回折 30 蓄光性覚光体のメイングロービークが約40°Cであるこ とに照らして、本発明によるSFA1。〇、:Eu蛍光 体の50 ℃以上の高温に钼当する深い指模準位が残光の 時定数を大きくし、長時間にわたる蓄光特性に寄与して いると考えられる。

【0015】試料1-(2)~(7)

次に前述と同様の方法で、ユウロビウムの議度を変化さ せた表1で表した配合比のSrAI, O.: Eu蛍光体 試料 (試料 1 - (2) ~(7)) を調整した。

[0016]

【表】】

(4)

特開平7-11250

,				
試 粒 原料		配合	Ħ	
A 49	炭酸ストロンチウム	アルミナ	170678	
試料 1 - (2)	0.99998 t #	1.0 ts	8.00001£1	
(3)	0.9999	1.9	0.06005	
(4)	0.995	1.0	8. 0025	
(5)	6.97	1.0	0.015	
(6)	0.30	1.0	0.05	
(7)	0.30	1.0	0.1	

【0017】との試料 $1-(2)\sim(7)$ の残光特性を調査した結果を、1-(1)の観光特性を調査した結果と共に、表2中に示した。この表2かち、Euの派加量が $0.0025\sim0.05$ そルの範囲であると、10分後の輝度を含めて2nS:Cu 替光性蛍光体よりも残光特性に優れているととがわかる。ただEuの添加量が0.0001モルの場合、あるいは0.1モルの場合であっても、刺激停止後30分以上経過することによって、2nS:Cu 蓄光性蛍光体よりも大きい輝度を有するようになることもわかる。

【0018】またEuが高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる展光特性の低下を考慮すると、Euを0.1モル(10モル%)以上にすることに余り意味がないこととなる。逆に、展光特性から判断す*

*ると、E uがり、00001モル(り、001モル%)からり、00005モル(り、005モル%)の間では、10分後輝度で2nS:C u 蓄光性蛍光体よりも輝度で劣るものの、刺激停止後30分以上経過することによって、2nS:C u 蓄光性蛍光体よりも大きい輝度が得られることから、賦活剤として用いるE u の添加効果が明らかである。

〇 【0019】更に、SrAl、O、:Eu党光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性党光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。

[0020]

【表2】

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
試得1-(1)	2.90	6.61	17. 0
(2)	0 - 41	1.20	3. 10
(3)	0.56	1.50	4.80
(4)	2.40	4.50	13.5
(5)	3.01	7.04	19. 2
(6)	1.10	2.70	10.3
(7)	0.32	1.11	3.02

【0021】次に、金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、更に共賦活剤としてジスプロシウムを用いた場合の著光性蛍光体について、実施例2として説明する。

実施例2. SrAl, O.: Eu、Dy蛍光体の合成と その特性 モル)、見に共眠活剤としてジスプロシウムを酸化ジスプロシウム(Dy, O₂)で1.87g(0.005 モル)添加し、更にフラックスとしてたとえば硼酸を5g(0.08モル)添加し、ボールミルを用いて充分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素 - 水産混合ガス(97:3)気流中(流置:0.1リットル毎分)で、1300℃、1時間

JP,07-011250,A

© STANDARD © ZOOM-UP ROTATION No Rotation | REVERSAL

RELOAD! PREVIOUS PAGE NEXT PAGE DETAIL

で調査した結果を図5および豪4の試料2-(1) に示し た。図5から明らかなように、本発明によるSrA!。 O。: Eu, Dy蛍光体の残光輝度、特にその残光初期 時の輝度は2nS:Cu蓄光性質光体と比較して極めて 高く、またその演譲の時定数も大きいことから、画期的 な高輝度蓄光性蛍光体であることが分かる。図中に示し た視認可能な残光強度レベルとこのSrAl。O。:E u. Dy 蛍光体の残光特性から約16時間後でもその発 光を識別可能である。

分後の残光強度を2 n S: C u 蓄光性蛍光体の強度に対 する相対値で示しているが、表から本発明によるSrA 1,O,:Eu, Dy 蛍光体の残光輝度は10分後で2 n S:C u 著光性蛍光体の12.5倍であり100分後では 37倍であることが分かる。さらに本発明によるSェA!* *、O。:Eu. Dy営光体を光刺激した際の室温から2 50℃までの熱発光特性(グローカーブ)を調査した結 果を図6に示した。図6および図4から、共賦活剤とし て添加したDyの作用により熱発光のメイングローピー ク温度が130℃から90℃に変化したことが分かる。 この90℃の温度に相当する舗獲準位からの大きな発光 が、SrAl、O、:Eu蛍光体と比較して、その残光 初期時に高い輝度を示す原因と考えられる。

【0024】試料2-(2)~(7)

【0023】表4には、刺激後10分.30分.100 10 次に前述と同様の方法で、ジスプロシウムの濃度を変化 させた表3で表した配合比のSrAl。O。: Eu, D y 蛍光体試料(試料2-(2)~(7))を調整した。 [0025]

【表3】

	原料配合比			
就料	炭酸スナロンテウム	ナルミナ	3.70274	デスプロラウム
武科 2 - (2)	0. 3899 <i>8</i> th	1.1 74	0.005 EB	O. 080014A
(3)	0.9899	1.6	0.005	8-00085
{4}	0.985	1.0	0.005	0.0025
(8)	0.94	1.0	0.005	ö. 025
(6)	0.92	1.0	0. 605	8. 035
(7)	9.79	1.0	9.305	0.10

(5)

【0026】この試料2-(2)~(7)の残光特性を調査 した結果を、2-(1)の残光特性を調査した結果と共 に、表4に示した。この表4から、共脈活剤としてのD yの添加置は、10分後輝度を含めてZnS:Cu蓄光 30 る。 性蛍光体よりもはるかに優れていることを基準とする と、0.0025~0.05モルが最適であることがわ かる。ただDyの添加量がり、00001モルの場合で あっても、刺激停止後30分以上経過することによっ て、ZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも大きい輝度を有す るようになることから、賦活剤及び共賦活剤として用い たEu及びDyの添加効果が明らかである。またDyが

高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによ る競光特性の低下を考慮すると、DyをO. 1モル(1 ()モル%) 以上にすることに余り意味がないこととな

【0027】なお、SrAl, O, : Eu、Dy蛍光体 は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光 体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れる ものである(表24及び25容照)。

[0028]

【表4】

2/24/2010 4:54 PM

(5)

特開平7-11250

10

は 料	10 分後輝度	30 分後輝度	190分後輝度
7nS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
試料2 - (1)	12.5	19.6	37.0
(2)	0.943	1.57	2.00
(3)	1.5	1. 7	2. 1
(4)	11.7	17.3	22. 1
(5)	20.4	28. 3	40.2
(6)	18.6	26.3	36.4
(7)	1.95	2:66	3.30

【0029】次に、金属元素(M)としてストロンチウ *試料3-(1)~(7) ムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、更に共賦 活剤としてネオジウムを用いた場合の整光性質光体につ いて、実施例3として説明する。

実施例3. SrA!, O.: Eu、Nd 蛍光体の合成と その特性

前途と同様の方法で、ネオジウムの遺度を変化させた表 5で示した配合比のSrAl, O.: Eu、Nd系質光 体試料(試料3-(1)~(7))を調整した。

[0030]

*29 【表5】

兹 料	· 環 特 配 合 比			
試 料	炭酸ストロンチウム	アルミナ	ュウロピウム	\$157ā
試料3-(!)	0.98998 ts	1.0 48	0.005 ££	4519000.B
(2)	0.9899	1.0	v. 805	0. 90005
(3)	0.985	1.0	0.605	0. 9025
(4)	0.980	J. 0	0.005	9.095
(5)	0.94).B	0.005	0. 025
(8)	0.92	3.0	0.005	0. 035
· (7)	0.79	1.0	0.005	9. (0

【0031】 これらの試料3-(1)~(7)の残光特性を **%[0032]** 【表6】 調査した結果を、表6に示した。

茲 料	10 分後經度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
試料3-(1)	0.71	0.91	1.12
(2)	0.73	1.02	1.25
(3)	8.20	8.50	11.14
(4)	9.05	11.75	14.29
(5)	9. 01	11.55	13.98
(6)	8.50	10.21	11.96
(7)	2.35	2.34	2.86

【0033】との表6から、共賦活剤としてのNdの添 50 加量が0.0025~0.10モルの範囲であると、1

(7)

①分後の輝度を含めて2nS: Cu蓄光性気光体よりも 残光特性に優れていることがわかる。ただNdの添加置 が0.00011モルの場合であっても、刺激停止後6 0分程度を経過することによって、2nS: Cu蓄光性 気光体よりも大きい輝度を有するようになることから、 賦活剤及び共賦活剤として用いたEu及びNdの添加効 果が明らかである。またNdが高価であることから、経 済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮 すると、Ndを0.1モル(10モル%)以上にすることに余り意味がないこととなる。

【0034】なお、SrAl、O、:Eu、Nd蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性受光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。さらに本発明によるSrAl、O、:Eu、Nd蛍光体を光刺激した際の空温から250℃までの熱光光特性(グローカーブ)を、試料3-(4)について調査した結果を図7に示した。図から共賦活剤としてNdを添加した蛍光体の熱発光のメイングロービーク温度は約50℃であることが分かる。

【0035】次に、金属元素 (M) としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、更に共賦活剤として、ランタン、セリウム、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかを用いた場合の替光性質光体について、実施例4として説明する。

【0036】またここで、臓活剤及び各共賦活剤については、ユーロビウム及びネオジウムあるいはジスプロシウムを用いた場合の例から、金属元素(M)に対して各

90.005モル程度添加した場合に高い残光輝度が得 ちれることを考慮して、賦活剤のEu 遺度0.5 モル% (0.005モル)、共賦活剤の濃度0.5 モル% (0.

() () 5 モル) の試料についてのみ例示した。 実施例4. SrA!。O。: En 系蛍光体におけるその 他の共賦活剤の効果

既述の方法で、共転活剤としてランタン、セリウム、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスを添加した営光体試料についてその残光特性を調査した結果を表了に示した。

【0037】との表7から明らかなように、標準として用いた市販の2nS:Cu蛍光体の残光特性と比較して、いずれのSrAl。O、:Eu系蛍光体試料も、刺激停止後30分乃至100分以上の長時間を経過すると 残光特性が向上するので、充分実用レベルにあることが分かる。なお、SrAl。O、:Eu系蛍光体は酸化物系であることから、従来の確化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。

【0038】 【表7】

2/24/2010 4:54 PM

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
2nS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
SrAlaO4: Eu, La	0.33	0.74	1.14
SrAl ₂ O ₄ :Eu,Ce	0.46	0.93	1.35
SrAlzO4:Eu, Pr	1.24	2.63	7.51
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Sm	3.40	4.82	9. 0
SrAle04:Eu, Gd	0.51	1.30	2. 27
SrAl ₂ O ₄ :Eu,Tb	1.46	2.81	7.54
SrAl ₂ O ₄ :Eu,Ho	1.06	2.09	6.29
Srål204:Ev, Er	0.63	1.43	3.18
SrAlsO4:Eu, Tm	0.81	1.53	3.28
SrAl204:Eu, Yb	0.61	1. 28	2.99
SrAl204:Eu, Lu	0.49	1.01	3.40
Sral204:Eu, Mn	0.81	1.86	5. 57
SrA1204:Eu, Sn	1.93	3. 61	7.92
SrAl ₂ O ₄ :Eu,Bi	0.72	1.77	5.55

【0039】次に金属元素(M)としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体、及び金属元素としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤としてランタン、セリウム、ブラセオジム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、、マンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つの元素を用いた場合を、実施例5として説明する。

真餡例5. CaA!, O。: E u 系蓄光性覚光体の台成 とその特性

武薬特級の炭酸カルシウムおよびアルミナに賦活剤とし の)。5 - (16)。5 - (22)及で てユウロピウムを酸化ユウロピウム(Eu、O」)として 発光特性(グローカーブ)を 別えただけのもの、これに共賦活剤として、ランタン、 1 0 に示した。いずれも5 0 ークがあることから、これを 下リニウム、ブラセオジム。ネオジウム、サマリウム、ガ キリニウム、アルビウム。ジスプロンウム、ホルミウム、エルビウム。ツリウム、イッテルビウム、ルチチウ 残光の発光スペクトルを測定 ム。マンガン。スズ、ビスマスの元素のいずれかをそれ たようにいずれの黄光体もそ でれその酸化物で添加したものに対して、夏にフラック 50 2 n mの青色発光であった。

スとしてたとえば調酸を 5g (9.08モル)添加し、ボールミルを用いて充分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス (97:3) 気流中 (流量:0.1リットル毎分)で、150°C、1時間短成した。その後空温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを蛍光体試料5-(1)~(42)とした。

[0040] なおここで得られた試料5-(2) のXRD 解析の結果を図8に示した。図からこの党光体は、単斜40 晶系のCaAl, O, 結晶からなることが明らかとなった。次に、代表例として共賦活剤にネオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、トリウムを用いた試料5-(1の)、5-(16)、5-(22)及び5-(28)について、その熱発光特性(グローカーブ)を調査した結果を図9及び図10に示した。いずれも50で以上の高温域にグロービーケがあることから、これらの党光体が長い残光特性を有することが示唆されている。さらに試料についてその残光の発光スペクトルを測定したところ、図11で示したようにいずれの党光体もその発光ビーク波長は約44

(9)

特開平7-11250

15

【0041】そこで従来から市販されている青色発光の 替光性蛍光体のCaSrS:B! (商品名BA-S:根 本特殊化学(株)製 発光波長454 nm)を標準とし てそれぞれの残光特性を相対的に比較調査した結果を表 8乃至衰13に示した。表8かちCaAl, O。: Eu 蛍光体については、Euがり、005モル(0.5モル %) の場合、残光初期時の輝度は低いものの100分後 で市販標準品とほぼ同等に近い輝度が得られるものがあ り、更に哀9乃至哀13に示すように、共賦活剤を添加 することにより大きく増感され、いずれの共賦活剤を用 10 表8に示した。 いても充分実用性の高い蛍光体を得ることができた。特 にNd. SmおよびTmについてはその添加効果が極めて大き*

* く市販品より一桁以上明るい超高輝度の青色発光の蓄光 性蛍光体が得られることが明かであり画期的な蛍光体と いえる。図12にはこのNd. SmおよびTmを共賦活するこ とにより得られた高輝度蛍光体の長時間に亘る残光特性 を調査した結果を示した。

【0042】なお、詳細には金属元素(M)としてカル シウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用いるもの の、共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体として、5 -(1)~(6) に示した蓄光性蛍光体の残光特性について

[0043]

【表8】

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1 00	1.00
5-(1) CaAl _z O ₄ :Eu (Eu: 0.001年参約)	0.18	0.16	0.14
(2) CaAlaO₄:Eu (Eu: O.Olf#%)	0.21	0.18	0.17
(3) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 0.1 th%)	0.25	0.27	0.35
(4) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 8.5 f#%)	0.41	0.60	0.90
(5) CaAlaO₄:Eu (Eu: 2.5 ₹\$%)	0.37	0 45	0.65
(6) CaAl 204:Eu (Eu:10 ₹#%)	0.25	0.28	0.39

【()()4.4】また金属元素(M)としてカルシウムを用 い。賦活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として ネオジウムを用いた場合の蓄光性質光体として、5-(7) ~(12)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表9に示 した。

[0045]

【表9】

(10)

特開平7-11250

17

17			10
試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(7) Caal ₂ O ₄ :Eu, Nd) (Eu:0.5th% Nd:0.001th%)	0.53	0.78	1.01
(8) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd) (Eu:O. 5t.% Nd:O. Olta%)	1.05	1.53	2.60
(9) CalleO4:Eu, Nd (Eu: 0.540% Nd: 0.1 40%)	8.68	11.8	20.3
(10) CaAl2O.:Eu,Nd (Eu:O.575% Nd:O.5 75%)	9.87	14.0	25.0
{11} CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd (Eu: O. 5₹A% Nd: 2. 5 ₹A%)	3. 18	4.51	৪. 05
(12) Ca4120.:Eu, Nd (Eu: 0.544% Nd: 28 +4%)	0.84	1. 18	2.02

(1)046) 更に金属元素 (M) としてカルシウムを用 * した。 い。酸活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として 20 【0047】 サマリウムを用いた場合の蓄光性質光体として、5-(1 【表 10】

3)~(18)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を衰10に示*

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	190分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(13) CaAi204:Eu,Sm (Eu:0.542% Sm:0.00144%)	0.71	0.98	1.23
(14) Call204:Eu.Sm (Eu:0.5th% Sm: 0.01th%)	0.94	1.43	2.55
(15) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Sm (Eu:0.5t/% Sm: 0.1 t/%)	4. 21	6.32	11.30
(16) CaAl _B O ₄ :Eu, Sm (Eu:O.544% Sm: O.5 45%)	4. 61	7.00	12.5
(17) CaAlsO.:Eu,Sm (Eu:O.5t/% Sm: 2.5 t/%)	2. 14	3. 25	5.80
(18) GeAlaO.:Eu,Sm Eu:O.574% Sm:10 74%)	0.63	0.96	1.71

【① 048】また金属元素(M)としてカルシウムを用い、賊活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として ジスプロシウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5 に示した。 【0049】

【表11】

- (19)~(24)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表11

1 -61

JP,07-011250,A STANDARD C ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL RELOADS PREVIOUS PAGE NEXT PAGE DETAILS

(11)

特開平7-11250

20

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(19) CaAl ₂ G ₄ :Eu, Dy (Eu:0.5f3% Dy:0.001f3%)	0.30	0.24	0.20
(20) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Dy (Eu: O. Stax Dy: O. Oltax)	0.41	0.39	0.35
(21) GaAl ₂ O ₊ :Eu,Dy (Eu:O.5+A% Dy: O.1 +A%)	0.52	0.60	0.76
(22) GaAl ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:0.54A% Dy: 0.5 4A%)	0.76	0.90	1.25
(23) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Oy (Eu:0.54% Dy: 2.5 44%)	0.84	1.18	1.76
(24) CaA1,0.:Eu, Dy [Eu:0.5EL% Dy:19 EL%)	0.50	0.58	0.76

【0050】また金属元素(M)としてカルシウムを用 *た。

い、臓活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として 20 【0051】

ツリウムを用いた場合の蓄光性質光体として、5-(25)

【表12】

~(30)に示した蓄光性質光体の残光特性を表12に示し*

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1. 0	t. 0
(25) GaAl ₂ O ₄ :Ev.Tm (Eu:O.5%A% Tm:O.001%A%)	1.04	1.36	1.81
(26) Call204:Eu, Ym (Eu:0.5%% Tm:0.01%%)	2.09	2.65	3.75
(27) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Tm (Eu:O.5t%% Tm:O.1t%%)	4.89	5.78	8.70
(28) CaAl.O.:Eu.Tm (Eu:O.5+D% Tm:O.5+D%)	6. 55	9.04	18.6
(29) Call:0.:Eu,Tn (Eu:0.5EPX Tm:2.5EPX)	0.834	1.19	2.68
(30) CaAlaO4: Eu, Tm (Eu: C. 54A% Tm: 104A%)	0.151	0.358	0.755

【0052】なお金属元素(M)としてカルシウムを用い、酸活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として ランタン、セリウム、ブラセオジム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5-(31)~(42)に示した蓄光性蛍光体の残光特性をまとめて衰13に示 した。

【0.05.3】なおこの5-(31)~(42)化示した蓄光性党 光体では、賦活剤としてのユーロビウム及び他の共賦活 剤は共に、0.5 モル%づつ添加したものである。

[0054]

【表13】

(12)

特開平7-11250

-	۰		

試 料	10 分後超度	30 分後輝度	100分後輝度
Sid. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(31) CaAl ₂ O ₄ : Eu, La (Eu: 0.5t#% La: 0.5t#%)	0.52	0.67	0.81
(32) GaAl ₂ O ₄ : Eu, Ge (Eu: 0.5+#% Ce: 0.5+#%)	0.84	1.23	1.96
(33) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Pr (Eu:O.5+A% Pr:O.5+A%)	0.58	0.82	1.13
(34) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Gd (Eu:O.5天形龙 Gd:O.5天外別	0.66	0.91	1.26
(35) CaAl204:Eu, Tb (Eu:0.540% Tb:0.540%)	0.84	1.31	2.08
(35) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Ho (Eu:0.5%A% Ho:O.6%A%)	0.98	1.33	2.39
(37) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Er (Eu:0.5EA% Er:0.5EA%)	0.56	0.76	0.98
(38) Called.: Eu, Yb (Eu: 0.5ta% Yb: 0.5ta%)	0.70	0.91	1.28
(39) CaAl ₂ O ₋ :Eu, Lu (Eu:O.5fA% Lu:O.5fA%)	0.68	0.90	1.24
(40) CaAl2O4: Eu, Mn (Eu:0.5t#% Mn:0.5t#%)	0.31	J. 42	0.58
(41) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Sn (Eu: 0.5%% Sn: 0.5%%)	0.45	0.58	0.73
(42) GeAl ₂ O ₄ :Eu, Bi (Eu:0.5t#% Bi:0.5t#%)	0.25	0.33	0.48

【0055】次に金属元素(M)としてカルシウムを用 い。賦活剤としてユウロビウムを用い。共賦活剤として ネオジウムを用いるものの、同時に他の共賦活剤も添加 した場合を真解例6として説明する。

真能例6. CaA!, O。: Eu, Nd系蓄光性蛍光体 の合成とその特性

試薬特級の炭酸カルシウムおよびアルミナに賦活剤とし 40 3)とした。 てユウロビウムを酸化ユウロビウム (Eu、Oェ)として 加え、これに共賦活剤としてネオジウムを加えたもの、 及び、夏に他の共賦活剤として、ネオジウム以外のラン タン、セリウム、プラセオジム、サマリウム、ガドリニ ウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エル ピウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マン ガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかをそれぞれその 酸化物で添加したものに、フラックスとしてたとえば硼

酸を 5g(6.08モル)添加し、ボールミルを用いて充分 に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素=水素混 台ガス (97:3) 気流中 (流量: 0. 1リットル毎分) で、1300°C、1時間焼成した。その後室温まで約1時間 かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し! (1)メッシュを通過したものを蛍光体試料6 - (1) ~ (4

【0056】ととでは、まず最初に、Eu:0.5 モル % Na:0.5 モル%、他の共賦活剤:0.5 モル%とし て、各種蛍光体試料を調整して、10分後輝度、30分後輝 度及び100 分後輝度を測定した。その結果を、6-(1) ~(15)として、表14に示す。

[0057]

【表14】

And the state of the second se

24

(13)

特開平7-11250

23

は な	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1. 0	1. 0
CaA1 ₂0∢: Eu, Nd	9. 37	14.0	25.0
6- (1) CaAl 204: Eu, Nd, La	20.6	23. 2	29.5
(2) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ce	12.7	17. 5	26. 9
(3) CaAl 204 : Eu, Nd, Pr	13.3	18. 1	27. 7
(4) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd, Sn	8.20	12.6	22.6
(5) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd, Gd	16.7	21. 3	33. 5
(6) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd, Tb	13.8	17. 2	25.5
(7) GaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd, Dy	14.8	18. 9	30.8
(B) CaAl.O.: Eu, Nd, Ho	16.5	21.6	34. 3
(9) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd, Er	15.9	21.0	33.8
(10) CaAl₂O₄:Eu,Nd,Tm	4.17	6.69	13.4
(11) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd, Yb	11.0	16. 9	27. 9
(12) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Lu	10.2	15. 2	25. 2
(13) CaA1 ₂ 0 ₄ :Eu,Nd,Mn	6. 45	8. 01	11.9
(14) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Sn	11.4	14. 1	21.2
(15) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Bi	10.6	13. 5	21.4

【0058】この測定結果から、ネオジウムと共に添加する共賦活剤の中で、残光輝度が特に優れるものとしては、ランタン、ジスプロシウム、ガドリニウム、ホルミウム、エルビウム等であることが確認された。そこで次に、Eu: 9.5 モル%、Nd: 9.5 モル%とした上で、

ランタンの被唆を、0.1 モル%から10モル%に変えて実験を行った。その結果を $6-(16)\sim(21)$ として、表15に示す。

[0059]

【表15】

 $(x_{i+1}, x_{i+1}, \dots, x_{i+k+1}, x_{i+1}, \dots, x_{i+k+1}, \dots, x_{i+k+1},$

26

(14)

特開平7-11250

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. D	1. 0	1.0
(16) Call =0.: Eu, Nd Eu: 0. 54% Nd: 0. 54%%	9.87	14.0	25. 0
(17) CaAl =0.: Eu, Nd, La Eu: 0.5 F&X Nd: 0.5 F&X La: 0.1 F&X	14. 1	18. 2	29. 3
(18) Call 204: Eu, Nd, La Eu: 0.5 TLX Nd: 0.5 TLX La: 0.3 TLX	15. 5	18. 9	28. 5
(1) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,la Eu:O.5tA% Nd:O.5tA% La:O.5tA%	20.6	23. 2	29. 5
(19) Carl.O.: Eu. Nd, La Eu: O. Star Nd: O. Star La: 1. 0tar	1.42	1.05	0.858
(20) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd, La Eu: 0.5 t./% Nd: 0.5 t./% La: 2.0 t./%		測定限界	
(21) Cahl.O4: Eu, Nd, La Eu: 0.5 f.M. Nd: 0.5 f.M. La: 10 f.M.		測定限界	

【① 0 6 0 】 E u : 9.5 モル%、N d : 9.5 モル%とし * 力として、衰1 6 に示す。 た上で、ジスプロシウムの濃度を、0.1 モル%から10モ 【 0 0 6 1 】 ル%に変えて実験を行った。その結果を、6 - (22)~(2* 【 表 1 6 】

猷 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. 0	1.0	1. 0
(22) Coal 204: En, Nd Eu: 0. Star Nd: 0. Star	9. 87	14. 0	25. 0
(23) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd, Dy Eu: O. S+A% Nd: O. S+A% Dy: O. L+A%	4. 32	6. 76	12. 0
(24) Caal = 0 - : Eu, Nd, Dy Eu: 0. Stax Nd: 0. Stax Ny: 0. 37/8	8. 91	14.0	24. 2
(7) Caal ₂ O ₄ :Eu, Nd, Dy Eu:O. 542% Nd:O. 543% Dy:O. 543%	14.8	18. 9	30.8
(25) Caal ₂ O ₄ :Eu, Nd, Dy Eu:0.5tA% Nd:0.5tA% Dy:1.0tA%	12. 1	18. 3	27. 8
(26) CaaleO.:Eu, Nd, Dy Eu:O. 518% Nd:O. 518% Dy:2.048%	7. 49	10.3	16.0
(27) Call_O.:Eu, Nd, Dy Eu:0.5tA% Nd:0.5tA% Dy:10 tA%	1.84	1.29	0. 998

[0062] Eu:0.5 モル%、Nd:0.5 モル%とし

として、表17亿示す。

た上で、ガドリニウムの濃度を、0.1 モル%から10モル

[0063]

%に変えて冥験を行った。その結果を、6-(28)~(32) 50 【表17】

The control of the second of the con-

(15)

特開平7-11250

27			28
試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1. 0	1.0
Caal 204 : Eu, Nd Eu : O. 54% Nd: O. 54%	9. 87	14.0	25. 0
(28) CaA1.0.1:Eu, Nd, Gd Eu: O. 5€£% Nd: O. 5€£% Gd: O. 1€£%	11.8	17.4	30.0
(29) CaAl+04:Eu, Nd, Gd Eu:0. St/// Nd:0. St/// Gd:0. 3t///	12.7	17.8	29.8
(5) Canl ₂ O ₄ : Eu, Nd, Gd Eu: O. 5+DX Nd: O. 5+DX Gd: O. 5+DX	16. 7	21.3	33. 5
(30) CaAl.O.:Eu, NJ, Gd Eu: O. 54A2 NJ: O. 54A6 Cd: 1. 04A8	10.8	15.7	26, 5
(31) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd, Gd Eu: O. SEA% Nd: O. SEA% Gd: 2. OEA%	18.0	21.7	29. 5
(32) CaAl ₂ G ₄ :Eu, Nd, Gd Eu:O. 544% Nd:O. 544% Gd:10 *EH%	1. 01	0.764	0. 590

して、表18に示す。 【0064】Eu:0.5 モル%、Nd:0.5 モル%とし た上で、ホルミウムの濃度を、0.1モル%から10モル% 【0065】 に変えて真験を行った。その結果を、6-(33)~(37)と 【表18】

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. 0	1.0	1. 0
Caal 204: Eu, Nd Eu: 0. 54/% Nd: 0. 54/%	9. 87	14.0	25.0
(33) Caal 204: Eu, Nd, Ho Eu: 0. 54% Nd: 0. 548% Ho: 0. 141%	10.4	14. 4	25.3
(34) Caal 204: Eu, Nd, Ho Eu: 0. 54% Nd: 0. 54% Ho: 0. 34%	12.0	16. 2	27. 0
(8) Caal ₈ 0 ₄ : Eu, Nd, Ho Eu: 0. 5:13% Nd: 0. 5:13% Ho: 0. 5:13%	16.5	21.6	34. 3
(35) Caal.O.:Eu, Nd, Ho Eu: O. SEAN Nd: O. SEAN Ho: 1. DEAN	13.4	16. 9	26. 3
(36) Caal 204: Eu, Nd, Ho Eu: 0. Star Nd: 0. Star Ho: 2. Othr	13.3	16. 0	23.5
(37) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ho Eu:U.StMX Nd:O.StMX Ho:10 tMX	1.20	0.914	0.782

【0066】Eu:0.5 モル%、Nd:0.5 モル%とし

して、 表19に示す。

た上で、エルビウムの濃度を、6.1モル%から 5モル%

[0067]

に変えて実験を行った。その結果を、6-(38)~(43)と 50 【表19】

(15)

特開平7-11250

29			30
試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. 0	1. 0	1.0
CaA1	9. 87	14.0	25. 0
(38) CaAl ₂ O ₄ :Ev, Nd, Er Eu:O. 544% Nd:O. 548% Er:O. 148%	10.7	15. 1	27. 0
(39) CaAl 20.:Eu, Nd. Er Eu: 0.5 % Nd: 0.5 % Er: 0.3 % Nd: 0.5 %	10.3	14.0	24. 0
(9) Call:0.:Eu, Nd, Er Eu:0.5%% Nd:0.5%% Er:0.5%%	15. 9	21. 0	33.8
(40) Caal,0.:Eu,Nd,Er Eu:0.54% Nd:0.54% Er:1.04%	16. 4	21. 1	32. 3
(41) Caal 20.: Eu, Nd, Er Eu: 0. 54% Nd: 0. 54% Er: 2. 04%	17. 3	21. 7	30.8
(42) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er Eu:O.5tA% Nd:O.StA% Er:3.OtA%	20. 1	21. 3	28. 5
(43) CaA1204: Eu, Nd, Er	17.5	17.8	22. 0

[0068] このような測定結果から、共賦活剤を複数 **程混合すると、残光輝度が向上するものがあることが確** 認された。また更に、その場合、Eu:0.5 モル%、N d: 0.5 モル%とした上で、他の共賦活剤も0.5 モル% 程度添加した場合が、最も優れた残光特性を示すことも 30 を経過した後の残光の発光スペクトルを示した。 確認された。次に金属元素(M)としてバリウムを用 い、臓活剤としてユウロビウムを用い、原に共賦活剤と してネオジウムあるいはサマリウムを用いた場合の蓄光 性蛍光体について、実施例?として説明する。 実施例7. BaA!, O.: Eu承蛍光体 ここでは、Euを9.5 モル%添加した上で、見にNdあ るいはSmを各々0.5モル%添加したものを、7-(1) , (2) として示す。

Eu: 0. 544% Nd: 0. 546% Er: 5. 044%

*としてネオジウムを用いたものの、励起スペクトル及び 刺激停止後30分を経過した後の残光の発光スペクトル を示した。 更に図14には、 共賦活剤としてサマリウム を用いたものの、励起スペクトル及び刺激停止後30分

【0070】発光スペクトルのピーク液長はいずれも約 5000mmで緑色の発光であることから、表20には、 その残光特性を市販品で緑色に発光する2nS:Cu蓄 光性蛍光体(根本特殊化学(株)製:品名GSS、発光 ピーク波長:530nm)と比較して、刺激停止後10 分、30分および100分後の残光強度を相対値で示し た。

[0071] 【表20】

[1) 1) 6 9] また図13には本営光体のうち、共賦活剤*

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. ZnS:Cu	1.0	1. 0	1.0
BaA1204: Eu, Nd Eu: 0. 5 EN% Nd: 0. 5 EN%	1. 23	1. 14	0.885
Ball204:Eu, Sm Eu: 0. 5E#3 Sm: 0. 5E#3	0. 982	0. 911	0.768

(17)

特開平7-11250

31

【0072】この衰20から、BaAl、Oi:Eu,Ndは2nS:Cu替光性蛍光体よりも刺激停止後30分程度は残光輝度に優れていることがわかる。またBaAl、Oi:Eu,Smは2nS:Cu替光性蛍光体よりも若干残光輝度が劣る結果が得られた。しかしながらEuあるいは他の共転活剤を添加せず、BaAl、Oi結晶のみで実験した結果、蛍光及び緩光がまったく認められないことが確認されているので、Eu及びNdあるいはSm添加による転活効果が得られることは明らかである。

【0073】なお、BaAl、O、: Eu系営光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(豪24及び25参照)。次に金属元素(M)として、カルシウムとストロンチウムとの複合物を用いた場合について、実施例8として説明する。

実施例8. Sr, Ca,, Al, O, 系蓄光性蛍光体の 台成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さ 20 ちに賦活剤としてユウロビウムを、共賦活剤としてランタン、セリウム、ブラセオジム、ネオジウム、サマリウム、がドリニウム、アルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして例えば硼酸を 5g (6.08 モル)添加し、既述の方法によりでSェ、Caュ、A!2 〇、系質光体試料を合成した。

【① 074】得られた営光体の代表特性としてSr。.! Ca。.. Al。O。: Eu、Dy営光体(EuO. 5モル%、DyO. 5モル%添加)の残光の発光スペクトルを調査した結果を図15に示した。図からSrの一部がCaに置換されるとその発光スペクトルは短波長側にシフトし、SrAl,O。系蛍光体による発光とCaA!,O。系蛍光体の発光の中間色の残光を得られることが明かとなった。

【0075】次に賦活剤および共賦活剤としてEuおよびDyをそれぞれ0.5 モル%添加したSr、Ca、、Al、O、系蛍光体試料の残光特性を調査した結果を図16に示した。この図16からいずれの蛍光体についても図中の破線で示した市販镖運品と比較して同等以上の優れた残光特性を有する実用性の高い整光性蛍光体が得られることが分かる。

【0076】次に金属元素(M)として、ストロンチウムとバリウムとの混合物を用いた場合について、実施例 9として説明する。 に賦活剤としてユウロビウムを、共賦活剤としてランタン。 セリウム。ブラセオシム、ネオジウム、サマリウム。ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム。ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム。ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして例えば調敵を 5% (0.08 モル) 添加し、既達の方法によりSF、Ba.、A1。〇、孫蛍光体試料を合成した。

【①①77】得られた営光体の代哀特性としてEuを の、5 モル%。Dyを①、5 モル%添加して調整したS rx Ba、x Al、O、系蛍光体試料の残光特性を調査 した結果を図17に示した。この図17からいずれの営 光体についても図中の破線で示した市販標準品と比較し て同等以上の優れた残光特性を有する実用性の高い蓄光 性蛍光体が得られることが分かる。

【① 0 7 8】次に金属元素 (M) として、ストロンチウムとマグネシウムとの混合物を用いた場合について、実施例 1 0 として説明する。

実施例10. Srx Mg1.4 Alx O。系蓄光性蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸マグネシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウムを、共賦活剤としてランタン、セリウム、ブラセオジム、ネオシウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして例えば調酸を 5g(0.08 モル) 添加し、既述の方法によりSF、M8、、A1、〇、孫蛍光体試料を合成した。得られた蛍光体の

A1、O、孫蛍光体試料を合成した。得られた蛍光体の代表特性としてEuをO、5モル%。DyをO、5モル%添加して調整したSrxMg..x A1、O、孫蛍光体試料の残光特性を調査した結果を図18に示した。

【0079】との図18から、ストロンチウム/マグネシウムが0.1/0.9の場合を除いて、いずれの営光体についても図中の破線で示した市販標準品と比較して同等以上の優れた残光特性を有する実用性の高い蓄光性営光体が得られることが分かる。次に金属元素(M)として、複数の金属元素を用い、かつ賦活剤としてユウロビウムを用い、更には共賦活剤を2種類用いた場合について、実施例11として説明する。

実施例11. Ca,., Sr, Al, O, : Eu. Nd, X蛍光体の台成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれ ぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さ らに賦活剤としてユウロビウム()、5 モル%を、共賦活

JP,07-011250,A

STANDARD C ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

RELOAD PREVIOUS PAGE: NEXTRAGE: DETAIL

(18)

特開平7-11250

の方法によりでCa,x Srx Ala Oi : Eu. N d. X系営光体試料 1 1 - (1) ~ (9) を合成し、その残 光特性を調査した。

【0080】まず、試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭 酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料に アルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロピウム(). * *5モル%を、共賦活剤としてネオジウム().5モル%を 加え、夏に他の共賦活剤として、ランタンを(). 5モル %添加したものを11-(1)~(3) として、表21に示

[0081]

【表21】

武 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1. 0	1.0
CaAl 204 : Eu, Nd	9. 87	14. 0	25.0
11- (1) (Cao Sro. 1) AleO4: E1, Nd, La	15. 2	17.1	19.0
(2) (Gao. + Sro. s) Al sO+: 61, Nd, La	5. 53	4.96	3. 35
(3) (Cao. s Sro. s) AleO4:Eu, Nd, La	6.30	3. 08	测定限界

【① 082】また試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸 カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にア ルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウム(0.5 20 【0083】 モル%を、共賦活剤としてネオジウム(). 5モル%を加

※モル%添加したものを11-(4)~(6) として、表22 に示す。

【表22】

え、更に他の共賦活剤として、ジスプロシウムをり、5%

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1. 0	i. 0
CaAl 204: Eu, Nd	9.87	14. 0	25.0
(4) (Cao. e Sro. 1) Al eO. : Eu, Nd, Dy	13. 2	14.6	20.4
(5) (Cao. + Sro. s) AlaO4: Eu, Nd, Dy	8.00	7.46	9.05
(6) (Cao, 5 Sro, 5) AlaO4: Eu, Nd, Dy	3. 36	3.08	測定限界

【① 084】また試業特級の炭酸ストロンチウムと炭酸 カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にア ルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウム(). 5 モル%を、共賦活剤としてネオジウム(). 5モル%を加

★%添加したものを11-(7)~(9) として、表23に示

[0085]

【表23】

え、更に他の共賦活剤として、ホルミウムを0.5モル★

試 科	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. 0	1. 0	1.0
CaAlaO4: Eu, Nd	9. 87	14. 0	25. 0
(7) (Cao. 9 Sro. 1) AleO4: Eu, Nd, Ho	13. 9	15.3	21.4
(8) (Cao. 7 Sro. 3) Al2O4: Eu, Nd, Ho	8 25	7.81	9. 95
(9) Cao. s Sro. s Al2O4:Eu.Nd, Ho	2. 91	2.62	3. 65

【① 0 8 6 】これらの測定結果から、金屑元素(M)

50 が、カルシウム及びストロンチウムからなる複数の金属

(19)

特開平7-11250

元素 (M) を用い、賦活剤としてユウロビウムを添加 し、かつ複数の共賦活剤を添加した場合であっても、1 ①分後超度を含めて、CaSrS: Biに比べて優れて いるととが確認できた。

真餡倒12. 耐湿特性試験

本発明により得られた蓄光性質光体の耐湿特性を調査し た結果を表24に示した。

*【0087】この調査では、複数の蛍光体試料を、40 で、95%RHに調湿した恒温恒温槽中に500時間放 置しその前後における輝度変化を測定した。表から、い ずれの組成の蛍光体も湿度に対してほとんど影響を受け ず安定であることが分かる。

and the second

[0088]

【表24】

試料	試験前	試験後
SrAl ₂ O ₄ : Eu, Dy (Eu: O. 51 A% Dy: O. 5 1 A%)	1. 0	1.01
CaAl_O. : Eu, Nd (Eu: O. 544% Nd: O. 544%)	1. 0	0.99
Sro. 5Cao, 5A1204:Eu, Dy {Eu: 0.5&1% Dy: 0.5&1%}	1.0	1.00
Sro. 5Bao. 5Al2O4:Eu, Dy (Eu: 0. 5T/% Dy: 0. 5T/%)	1. 0	0.99
Sro. sMgo. eAl204:Eu, Dy (Eu:0. StMa Dy:0. StMa)	1. 0	1.02

【①①89】実施例13. 耐光性試験結果

本発明により得られた著光性蛍光体の耐光性試験を行な った結果を硫化亜鉛系営光体の結果と比較して表25に 示した。この試験は、JIS規格に従い、試料を飽和湿 度に調湿した適明容器内に入れ3000の水銀灯下30 ※の後の輝度変化を測定した。

【①①9①】表から従来の硫化亜鉛系蛍光体と比較して 極めて安定であることが分かる。

[0091]

【表25】

cmの位置で3時間、6時間及び12時間光照射し、そ※30

武科	試験前	3時間後	6時間後	12時間後
Std . ZnS:Cu	1. 0	0. 91	0.82	0.52
SrAl ₂ O ₄ : Eu, Dy (Eu: 0.54A% Dy: 0.54A%)	1. 0	1. 01	1.00	1.01
CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd {Eu: 0.5 T/M Nd: 0.5 T/M)	1. 0	1. 00	1. 01	1.00
Sro. sCao. sAl204:Eu, Dy (Eu:0.57/1% Dy:0.57/1%)	1. 0	1. 00	0.99	1.00
Sro. aBao. aAlaO.:Eu, Dy (Eu:0.5EM% Dy:0.5EM%)	1. 0	1. 01	1.01	1.01
Sru. 5Mgo. 5AleO4:Eu, Dy (Eu: 0. 5TM	1. 0	1. 00	1. 00	0.99

【①①92】とのような本発明による蓄光性蛍光体は、 **種々の製品の表面に塗布して使用することもできるが、 50 ることもできる。夏に、従来から使用されていた。硫化**

プラスチック、ゴムあるいはガラス等に復入して使用す

٠.

待開平7-11250

37

. . .

物系蓄光性質光体に置き換えるて、例えば各種計器、夜 行時計の文字盤。安全標識板等の用途に用いると、その 長時間の高輝度競光特性から、極めて優れたものとな る。

[0093]また本営光体は、極めて優れた高輝度良残光特性を有することに加えて、酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ研光性に優れる点から、従来の用途に加えて、新たに下記のような用途が考えられる。

受り物の表示: 飛行機、船、自動車、自転車、鍵あるい 10 は傑介

標識の表示:道路交通標識、草線表示、ガードレールへの表示、漁業用ブイ、山道等の案内表示、門から玄関への案内表示、ヘルメットへの表示

屋外の表示:看板、建物等の表示、自動車の鍵穴表示

屋内の表示:電気器具のスイッチ類

文房具領:登記具、夜光インキ類、地図、星座表

おもちゃ類:ジグソーパズル

特殊な利用:スポーツ用ボール

(時計等に用いる) 液晶用のバックライト

放電管に使用するアイントープの代替え

[0094]

【発明の効果】以上説明したように 本発明は 従来から知られている誠化物系蛍光体とは全く異なる新規の替光性蛍光体材料に関するものであり、市販の硫化物系蛍光体と比べても遏かに長時間、高輝度の残光特性を有し 更には酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】SrA1、O、: Eu営光体の結晶構造をXR 30 Dにより解析した結果を示したグラフである。

【図2】SrA1、〇、:Eu蛍光体の励起スペクトルと刺激停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

【図3】SrA1、O1:E11党光体の残光特性を2n:S党光体の残光特性を比較した結果を示したグラフである。

【図4】 S r A 1 , O , : E u 蛍光体の熱発光特性を示したグラフである。

【図5】 SrA1、O: Eu, Dy蛍光体の残光特性をZn: S蛍光体の残光特性と比較した結果を示したグラフである。

【図6】 SrAl, O, : Eu, Dy蛍光体の熱発光符 性を示したグラフである。

【図7】SrA1、〇、:Eu、Nd蛍光体の熱発光符性を示したグラフである。

【図8】 CaAl、O、:Eu 系営光体の結晶構造をXRDにより解析した結果を示したグラフである。

【図9】 CaA1、O、: Eu 系営光体のうち共賦活剤 としてネオジウムあるいはサマリウムを用いた蛍光体の 熱発光特性を示したグラフである。

【図10】CaA!。O。: E u 孫蛍光体のうち共賦活 剤としてジスプロシウムあるいはトリウムを用いた蛍光 体の熱発光特性を示したグラフである。

【図11】CaA!、O。: Eu系蛍光体の刺激停止後 5分を経過した後の発光スペクトルを示したグラフであ る。

【図12】CaA1、O。: Eu, Sn営光体及びCaA1、O。: Eu, Na蛍光体の残光特性を2n: S党 光体の残光特性と比較した結果を示したグラフである。

【図13】BaAl、O。:Eu,Nd営光体の励起スペクトルと刺欲停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

【図14】BaAl、O、:Eu、Sm営光体の励起スペクトルと刺激停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

【図15】Sr.,.. Ca.,, A!, O。: Eu. Dy賞 光体の発光スペクトルを示したグラフである。

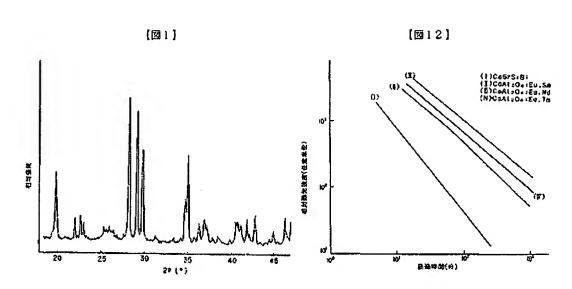
 【図16】Sr、Ca、、Al、O、:Eu、Dy営光 体の残光特性をZn:S蛍光体及びCaSrS:Bi営 光体の残光特性と比較したグラフである。

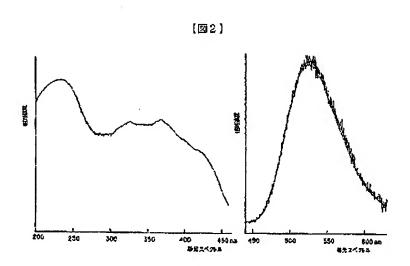
【図17】Sr. Ba... A!, O. : Eu, Dy蛍光体の残光特性をZn: S蛍光体の残光特性と比較したグラフである。

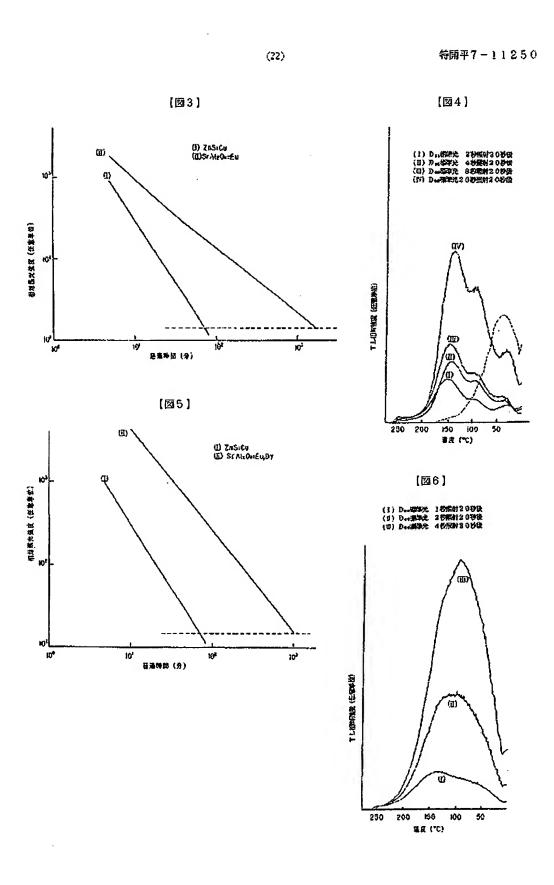
【図18】Sr. Mg... Al, O.: Eu, Dy営光 体の残光特性を2n: S蛍光体の残光特性と比較したグ ラフである。

2/24/2010 4:57 PM





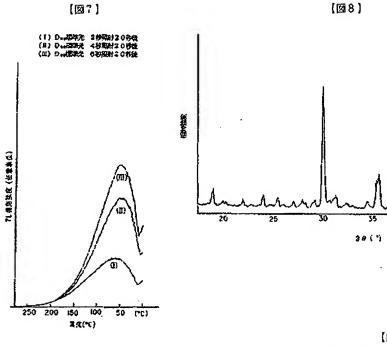




A CAMP OF MARKET STATE OF THE STATE OF

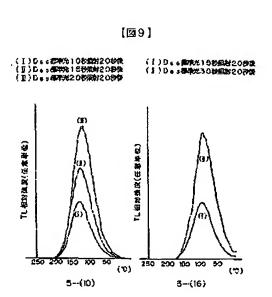


特開平7-11250

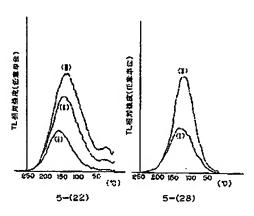




(1)000 個外的100份的200級 (1)000個外的15份保稅200級 (1)005個外的20份開稅20份與

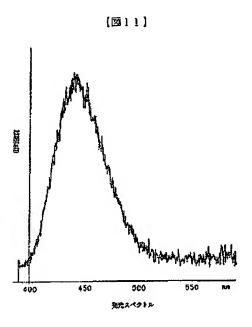


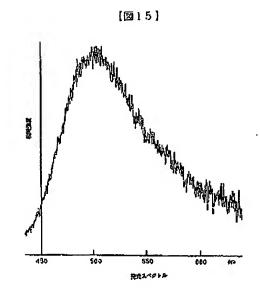
1 .61

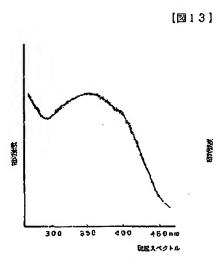


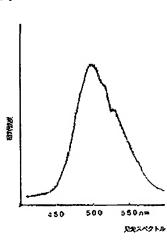


特開平7-11250

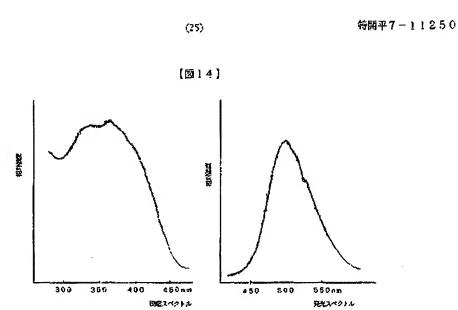


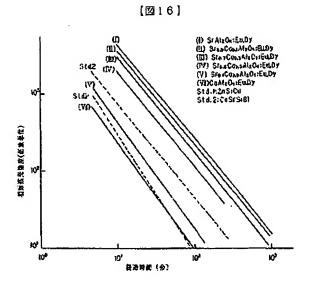






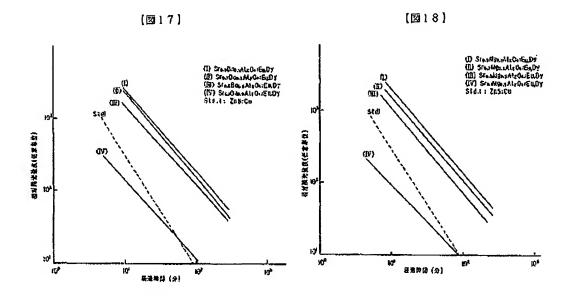
and with the second second second second





(26)

特開平7-11250



フロントページの続き

(72)発明者 青木 底充 東京都杉並区上就 l - 15 - l 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内 (72)発明者 松沢 隆嗣 東京都杉並区上荻!-15-1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内

【公報種別】特許法算17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成8年(1996)10月15日

【公開香号】特開平7-11250 【公開日】平成7年(1995)1月13日 【年通号数】公開特許公報7-113 【出願番号】特願平6-4984 【國際特許分類第6版】 CO9K 11/64 CPM 【FI】

【手統領正書】

【提出日】平成7年5月31日

【手統循正 1 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】

明細書

【特許請求の範囲】

【請求項1】 MA12 O4 で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にすると共に、賦活剤としてユウロビウムを、共賦活剤としてランタン、セリウム、ブラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロンウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムからなる器の少なくとも1つ以上の元素を添加したことを特徴とする蓄光性質光体。

【語求項2】 賦活剤としてのユーロビウムを、Mで裏わす金属元素に対するモル%で6:902 %以上20%以下添加したことを特徴とする語求項1記載の蓄光性蛍光体。 【語求項3】 共賦活剤としてのランタン、セリウム、フラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルチチウムからなる部の少なくとも1つ以上の元素を、Mで最わす金属元素に対するモル%で6.902 %以上20%以下添加したことを特徴とする請求項1または2記載の整光性蛍光体。

【語求項4】 Mにマグネシウムを添加したことを特徴とする請求項1.2または3記載の整光性質光体。 【語求項5】室温で200~450nmの紫外線および可視光を照射する時、少なくとも50℃以上の高温域に熱発光のグロービークを有することを特徴とする語求項1.2、3または4記載の整光性質光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は蓄光性蛍光体、特に屋内外で主に夜間表示用として利用可能な耐候性に優れると 共に一径のて長時間の残光特性を有する新規の整光性蛍 光体に関するものである。

[0002]

【従来の技術】一般に営光体の残光時間は極めて短く、外部刺激を停止すると速やかにその発光は減衰するが、まれに紫外線等で刺激した後その刺激を停止した後もかなりの長時間(数10分~数時間)に渡り残光が内眼で認められるものがあり、これらを通常の営光体とは区別して替光性営光体あるいは選光体と呼んでいる。

[0003] この替光性蛍光体としては、CaS:B1 (繁青色発光)、CaSrS:B1 (青色発光)、2nS:Cu (緑色発光)、ZnCdS:Cu (黄色~橙色発光)等の硫化物蛍光体が知られているが、これらのいずれの硫化物蛍光体も、化学的に不安定であったり、耐光性に劣るなど実用面での問題点が多い。現在市場でもっぱら用いられる硫化亜鉛系著光性蛍光体(2nS:Cu)も、特に温気が存在すると紫外線により光分解して温変したり輝度低下するため、屋外で直接日光に曝されるような用途での使用は困難であり、夜光時計や過穀誘導行識、屋内の夜間表示等その用途は限定されていた。[0004]またこの硫化亜鉛系質光体を形式を開き

いる場合であっても、肉眼でその時刻を認識可能な残光時間は約30分から2時間程度であり、実用的には、営光体に放射性物質を添加しそのエネルギーで刺激して高時発光する自発光性の夜光塗料を用いざるを得ないのが現状であった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者は、前述のごとき現状に進み、市販の硫化物系営光体に比べて 進かに長時間の残光特性を有し、更には化学的にも安定 であり、かつ長期にわたり耐光性に優れる蓄光性蛍光体 の提供を目的としたものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】従来から知られている硫化物系営光体とは全く異なる新規の蓄光性党光体材料としてユウロビウム等を賦活したアルカリ土類金属のアルミン酸塩に着目し、種々の実験を行った結果、この蓄光性蛍光体材料が、市販の硫化物系営光体に比べて温かに長時間の残光特性を有し、更には酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れることが確認でき、従来の問題点がことごとく解消でき、放射能を含有しなくとも1晩中視認可能な衰残光の蓄光性蛍光体を提供することが可能となることが明らかとなったものである。

....

... ·

【0007】前途したような蓄光性蛍光体として、請求 項1記載のものは、MA12 O4 で表わされる化合物 で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから なる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素から なる化合物を母結晶にすると共に、脈活剤としてユウロ ピウムを、共賦活剤としてランタン。セリウム。ブラセ オジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テ ルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、 ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムからなる群の少 なくとも1つ以上の元素を添加したことを特徴とする。 【10008】請求項2記載の発明は、請求項1記載の蓄 光性蛍光体において、賦活剤としてのユーロピウムを、 Mで表わす金属元素に対するモル%で0.002 %以上20% 以下添加したことを特徴とする。また語求項3記載のも のは、請求項1または2記載の蓄光性蛍光体において、 **共賦活剤としてのランタン。セリウム。プラセオジウ** ム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウ ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウ ム。イッテルビウム、ルテチウムからなる群の少なくと も1つ以上の元素を、Mで表わす金属元素に対するモル %で0.002 %以上20%以下添加したことを特徴とする。 【①①09】更に請求項4記載のものは、請求項1、2 または3記載の整光性蛍光体に、Mにマグネシウムを添 加したことを特徴とする。また請求項5記載のものは、 請求項1、2、3または4記載の蓄光性蛍光体のうち で、特に、室温で200~450nmの紫外線および可 視光を照射する時、少なくとも50℃以上の高温域に熱 発光のグロービークを有することを特徴とする。

【0010】またこれらの蓄光性質光体の合成に際しては、フラックスとしてたとえば硼酸を 1~10重量%の範囲で添加することができる。ここで添加置が、 1重量%以下であるとフラックス効果がなくなるし、10重量%を越えると固化し、その後の紛砕、分級作業が困難となる。

[0011]

【実施例】以下、MA 12 04 で表される本発明の実施 例を、金属元素 (M) の種類、賦活剤としてのユウロビ ウムの濃度あるいは共賦活剤の種類及び濃度を種々変更 した場合について、順次説明する。最初に金属元素 (M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の善 光性蛍光体について、実施例1として説明する。 実施例1、SrA12 O4 : Eu 蛍光体の台成とその特性

試約1-(1)

試薬特級の炭酸ストロンチウム146.1 g (6.99そル) およびアルミナ102 g (1モル) に賦活剤としてユウロピウムを酸化ユウロピウム (Eu2 O3)で 1.76g (0.005モル) 添加し、夏にフラックスとしてたとえば硼酸を5g (6.08モル) 添加し、ボールミルを用いて充分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素 - 水素混合ガス (97:3) 気流中 (複登:0.1 リットル毎分) で、1300で、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを営光体試料1-(1)とした。

【0012】図1には、合成された蛍光体の結晶構造を XRD (X線回折)により解析した結果を示した。回折 ピークの特性から得られた蛍光体はSrA12 O4 のス ビネル構造を有することが明かとなった。図2には季質 光体の励起スペクトル及び刺激停止後の残光の発光スペ クトルを示した。

【0013】図から、発光スペクトルのピーク波長が約 520nmの緑色の発光であることが明らかとなった。 --

図

次にとのSrA12 04: Eu 営光体の残光特性を市販品で緑色に発光する2nS: Cu 蓄光性営光体(根本特殊化学(株)製:品名GSS,発光ビーク波長:530nm)の残光特性と比較して測定した結果を、図3および表2に示した。

【0014】残光特性の測定は、蛍光体粉末0.05g を内径8mmのアルミ製試料皿に秤り取り(試料厚さ: 1g/cm2)、約15時間暗中に保管して残光を 梢去した後、D55標準光源により200 ルックスの明るさ で10分間刺激し、その後の残光を光電子増倍管を用い た輝度測定装置で計測したものである。図3から明らか なように、本発明によるSrA!2〇4:Eu蛍光体の 残光は極めて大きくその減衰もゆるやかであり、経過時 間とともに2nS: Cu 蓄光性質光体との残光強度差が 大きくなることが分かる。また図中に、肉眼で充分に認 識可能な発光強度のレベル(約0.3 mCd/m2の超 度に組当)を破線で示したが、このSrA12 O4:E u 蛍光体の残光特性から約2.4 時間後でもその発光が認 識可能であると推定される。実際に刺激後15時間経過 したこのSiA12〇4 :Eu営光体を肉眼で観察した ところその残光を充分に確認することができた。

【0015】また表2中の試料1-(1)には、刺激停止後10分、30分および100分後の展光強度を2n S:Cu蓄光性蛍光体の強度に対する組対値で示した。

この表から本急明によるSrA!2〇4:Eu蛍光体の残光線度は10分後で2nS:Cu蓄光性蛍光体の2.9倍であり100分後では17倍であることが分かる。さらに本急明によるSrA!2〇4:Eu蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)をTLDリーダー(KYCKKO TLD-2000システム)を用いて調査した結果を図4に示した。図から本蛍光体の熱急光は約40℃、90℃、130℃の3つのグロービークからなり約130℃のビークがメイングロービークであることが分かる。図中の破線で示した2nS:Cu蓄光性蛍光体のメイングロービークが約40℃であるこ*

*とに照らして、本発明によるSrA12 O4 : Eu営先 体の50で以上の高温に相当する深い指接準位が残光の 時定数を大きくし、長時間にわたる整光特性に寄与して いると考えられる。

【0016】試料1-(2)~1-(7) 次に前述と同様の方法で、ユウロビウムの濃度を変化させた表1で衰した配合比のSrA12 O4: Eu蛍光体 試料(試料1-(2)~(7))を調整した。

【0017】 【表1】

試料	原料	配合	比
17	炭酸ストロンチウム	アルミナ	酸化 エウロどうム
試料1-(2)	0.99998 th	1.0 L A	0.00001 1 /
(3)	0.9999	1.0	0.00005
(4)	0.995	1.0	0.0025
(5)	0.97	1.0	0.015
(6)	0.90	1.6	0.05
(7)	0.80	1.0	0.1

【0018】この試料1-(2)~(7)の残光特性を調査した結果を、1-(1)の残光特性を調査した結果と共に、表2中に示した。この表2から、Euの添加量が0.005~0.1 モルの範囲であると、10分後の輝度を含めて2nS:Сu整光性覚光体よりも残光特性に優れていることがわかる。ただEuの添加置が0.0002モルの場合、あるいは0.2モルの場合であっても、郭波停止後30分以上経過することによって、2nS:Cu巻光性蛍光体よりも大きい輝度を有するようになることもわかる。

【0019】またEuが高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮すると、Euを0.2モル(20モル%)以上にすることに余り意味がないこととなる。逆に、残光特性から判断す

1 . . . 1

ると、Euが<u>0.0000</u>2 モル(<u>0.002</u> モル%) から <u>0.000</u>1 モル (<u>0.01</u> モル%) の間では、10分後輝度で ZnS: Cu 蓄光性 気光体よりも輝度で劣るものの、刺激停止後30分以上経過することによって、ZnS: Cu 蓄光性 蛍光体よりも大きい 輝度が得られることから、 賊活剤として用いる Euの添加効果が明らかである。

【0020】更に、SrAl2O4:Eu蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系整光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(衰24及び25姿照)。

[0021]

【表2】

特開平7-11250

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
試料 1 - (1)	2.90	6.61	17.0
(2)	0.41	1.20	3.10
(3)	0.56	1.50	4.80
(4)	2.40	4.50	13.5
(5)	3.01	7.04	19.2
(6)	1.10	2.70	10.3
(7)	0.32	1.11	3.02

【10022】次に、金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、更に共賦活剤としてジスプロシウムを用いた場合の著光性蛍光体について、実施例2として説明する。実施例2. SrA12 O4: Eu. Dy受光体の台域とその特性試料2-(1)

試験特級の炭酸ストロンチウム144.6 g (0.98モル) およびアルミナ102 g (1モル) に賦活剤としてユウロビウムを酸化ユウロビウム(Eu2 O3)で1.76g (0.005モル)を更に共賦活剤としてジスプロンウムを酸化ジスプロンウム (Dy203)で1.87g (0.005モル)添加し、更にフラックスとしてたとえば硼酸を5g (9.08モル)添加し、ボールミルを用いて充分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス (97:3)気流中(流置:0.19ットル毎分)で、1300℃、1時間焼成した。その後窒温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを営光体試料2-(1)とした。

【0023】との蛍光体の残光特性を前述と同様の方法で調査した結果を図5および表4の試料2-(1) に示した。図5から明らかなように、本発明によるSrA!2O4:Eu,Dy蛍光体の残光輝度、特にその残光初期時の輝度は2nS:Cu整光性蛍光体と比較して極めて高く、またその減衰の時定数も大きいととから、園期的な高輝度蓄光性蛍光体であることが分かる。図中に示し

た視認可能な残光強度レベルとこのSrA!2 O4: Eu. Dy 蛍光体の残光特性から約16時間後でもその発光を識別可能である。

【①①24】表4には、刺液後10分、30分、100分後の残光強度を2nS:Cu蓄光性蛍光体の強度に対する相対値で示しているが、最から本発明によるSrA1204:Eu,Dy蛍光体の残光輝度は10分後で2nS:Cu蓄光性蛍光体の12.5倍であり100分後では37倍であることが分かる。さらに本発明によるSrA1204:Eu、Dy蛍光体を光刺激した隙の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)を調査したね果を図6に示した。図6および図4から、共賦活剤として添加したDyの作用により熱発光のメイングロービーク温度が130℃から90℃に変化したことが分かる。この90℃の温度に相当する確穫運位からの大きな発光が、SrA1204:Eu蛍光体と比較して、その残光初期時に高い輝度を示す原因と考えられる。

【0025】試料2-(2)~(7)

次に前述と同様の方法で、ジスプロシウムの濃度を変化させた表3で表した配合比のSrA12O4:Eu,Dy生光体試料(試料 $2-(2)\sim(7)$)を調整した。

[0026]

【表3】

特開平7-11250

試料	原	原料配合比					
	炭酸ストロンチウム	アルミナ	酸化 ユウロヒウム	酸化 汉70沙仙			
試料2-(2)	0.98998 £#	1. J Th	0.005 EN	D. 00001 t #			
(3)	0.9899	1.0	0. 005	9. 00005			
(4)	0.985	1.0	0. 005	0. 0025			
(5)	0.94	1.0	0.005	U. 025			
(6)	0.92	1.0	0. 005	0. 035			
(7)	0.79	1.0	0.005	0.10			

【0027】 この試料2-(2)~(7)の残光特性を調査 した結果を、2-(1) の残光特性を調査した結果と共 に、表4に示した。この表4から、共賦活剤としてのD yの添加量は、10分後緯度を含めてZnS:Cu蓄光 性蛍光体よりもはるかに優れていることを基準とする と、<u>0、005~0、1</u>モルが最適であることがわか る。ただDyの添加量が0.00002 モルの場合であ っても、刺激停止後30分以上経過することによって、 2nS:Cu蓄光性質光体よりも大きい輝度を有するよ うになることから、賦活剤及び共賦活剤として用いたE u及びDyの添加効果が明らかである。またDyが高価* * であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残 光特性の低下を考慮すると、Dyを0.2モル(20 モ ル%)以上にすることに余り意味がないこととなる。 【0028】なお、SrA12 O4:Eu、Dy蛍光体 は敗化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性営光 体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れる ものである(表24及び25参照)。

[0029]

【表4】

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Co Std.	1.00	1.00	1.00
試料2-(1)	12.5	19.6	37.0
(2)	0.943	1.57	2. 00
(3)	1.5	1. 7	2. 1
(4)	11.7	17. 3	22. 1
(5)	20.4	28.8	40.2
(6)	18.6	26. 3	36. 4
(7)	1. 95	2.66	3.30

【()()3()】次に、金属元素(M)としてストロンチウ ムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、更に共賦 活剤としてネオジウムを用いた場合の蓄光性蛍光体につ いて、真施例3として説明する。

実施例3. SrA!2 O4: Eu、Nd蛍光体の合成と その特性

試料3-(1)~(7)

前述と同様の方法で、ネオジウムの濃度を変化させた表 5で示した配合比のSrA12 O4: Eu、Nd系営光 体試科 (試料3-(1)~(7)) を調整した。

[0031] 【表5】

特開平7-11250

試 料	原	16 E	記 合 比	
an. 41	炭酸ストロンチウム	列岭大	酸化 100년%	酸化 衬列4
試料3-(1)	0.98998 ta	1.0 Es	0.005 H	0.00001£A
(2)	0.9899	1.0	0.005	0.00005
(3)	0.985	1.0	0.005	0.0025
(4)	0.980	1.0	0. 005	0.005
(5)	0.94	1.0	0.005	0.025
(6)	0.92	1.0	0.005	0.035
(7)	0.79	1.0	0.005	0.10

【① ① 3 2 】 とれらの試料 3 - (1) ~ (7) の残光特性を * 【表 6 】 調査した結果を、表 6 に示した。

[0033]

*

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
試料3-(1)	0.71	0. 91	1. 12
(2)	0. 73	1.02	1.25
(3)	6. 20	8.50	11.14
(4)	9.05	11.75	14.29
(5)	9. 01	11.55	13.98
(6)	8. 50	10.21	11.96
(7)	2. 35	2.54	2.86

【①①34】この表6から、共賦活剤としてのNdの添加量が<u>0.005~0.2</u> モルの範囲であると、10分 後の輝度を含めて2nS:Cu 蓄光性蛍光体よりも残光 特性に優れていることがわかる。ただNdの添加量が 0.00002 モルの場合であっても、刺激停止後60分程度を経過することによって、2nS:Cu 蓄光性蛍光体よりも大きい超度を有するようになることから、賦活剤及び共賦活剤として用いたEu及びNdの添加効果が明らかである。またNdが高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮すると、Ndを<u>0.2</u>モル(20モル%)以上にすることに余り意味がないこととなる。

【① 035】なお、SrA12 O4:Eu、Nd蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。さらに本発明によるSrA12 O4:Eu、Nd蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)

を、試料3-(4) について調査した結果を図7に示した。図から共賦活剤としてNdを添加した蛍光体の熱発光のメイングローピーク温度は約50℃であることが分かる。次に、金展元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、夏に共賦活剤として、ランタン、セリウム、ブラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、アルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルチチウム、マンガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかを用いた場合の蓄光性蛍光体について、実施例4として説明する。

【0036】またことで、賦活剤及び各共賦活剤については、ユーロビウム及びネオジウムあるいはジスプロシウムを用いた場合の例から、金属元素(M)に対して各ャ0.01 モル程度添加した場合に高い残光輝度が得ちれることを考慮して、賦活剤のE 1 モル%(1 モル%(1 モル)、共賦活剤の遺度 1 モル%(1 モル)の試料についてのみ例示した。

実施例4. SrA!2 O4: Eu 浜蛍光体におけるその

他の共賦活剤の効果

既述の方法で、共賦活剤としてランタン、セリウム、ブ ラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウ ム。ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウ ム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスを添加した 営光体試料についてその残光特性を調査した結果を表7 に示した。

【①①37】この表7から明らかなように、標準として

* 激停止後30分乃至100分以上の長時間を経過すると 残光特性が向上するので、充分実用レベルにあることが 分かる。なお、SrA!2 O4: Eu系営光体は酸化物 系であることから、従来の確化物系蓄光性営光体に比べ て化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものであ る(表24及び25参照)。

[0038] 【表?】

用い	た市販の2	n\$: C	u生	£	体の残光特性と比較し	,
τ.	いずれのS	rΑ	12	04	:	Eu系蛍光体試料も、	刺*

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
SrAL204:Eu, La	0.33	0.74	1.14
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Ce	0.46	0.93	1.35
Srhla04:Eu, Pr	1. 24	2.63	7. 51
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Sm	3.40	4.82	9. 0
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Gd	0.51	1.30	2. 27
SrAl ₂ O ₄ :Eu,Tb	1.46	2. 81	7. 54
SrA1204:Eu, Ho	1.06	2. 09	6.29
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Er	0.63	1. 43	3. 18
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Tm	0.81	1.53	3. 28
SrA1204:Eu, Yb	0.61	1. 28	2. 99
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Lu	0.49	1. 01	3.40
SrAlaD4:Eu,Mn	0.81	1.86	5. 5 7
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Sn	1.93	3. 61	7. 92
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Bi	0.72	1.77	5. 55

【0039】次に金属元素(M)としてカルシウムを用 い、賦活剤としてユウロビウムを用いるものの、共賦活 剤を用いない場合の蓄光性蛍光体、及び金属元素として カルシウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、 共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジウム、 ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、 シスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、 イッテルビウム、ルテチウム、、マンガン、スズ、ビス マスからなる群の少なくとも1つの元素を用いた場合 を、実施例5として説明する。

実施例5. CaA!2 O4: Eu 系容光性蛍光体の台成 とその特性

試薬特級の炭酸カルシウムおよびアルミナに賦活剤とし でユウロビウムを酸化ユウロビウム (Eu2 O3)として 加えただけのもの、これに共賦活剤として、ランタン、

セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、 ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウ ム。エルビウム。ツリウム。イッテルビウム、ルテチウ ム。マンガン。スズ、ビスマスの元素のいずれかをそれ ぞれその酸化物で添加したものに対して、更にフラック スとしてたとえば硼酸を 58 (0.08モル) 添加し、ボー ルミルを用いて充分に混合した後、この試料を電気炉を 用いて窒素-水素混合ガス (97:3) 気流中(流量:0. 1リットル毎分)で、1300℃、1時間處成した。その後 室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化台物筋体を ふるいで分級し 100 メッシュを通過したものを蛍光体 試料5-(1)~(42)とした。

【0040】なおここで得られた試料5-(2)のXRD 解析の結果を図8に示した。図からこの覚光体は、単斜 晶系のCaA12 O4 結晶からなることが明らかとなっ

-縞 フー

た。次に、代表例として共賦活剤にネオジウム、サマリウム、ジスプロンウム、トリウムを用いた試料5 - (10)、5 - (16)、5 - (22)及び5 - (28)について、その熱発光特性(グローカーブ)を調査した結果を図9及び図10に示した。いずれも50℃以上の高温域にグロービークがあることから、これらの蛍光体が長い残光特性を有することが示唆されている。さらに試料についてその残光の発光スペクトルを測定したところ、図11で示したようにいずれの蛍光体もその発光ビーク波長は約442nmの青色発光であった。

【① 0 4 1】そこで従来から市販されている音色発光の 蓄光性蛍光体のCaSrS:Br(商品名BA-S:根 本特殊化学(株)製 発光液長454nm)を標準としてそれぞれの残光特性を相対的に比較調査した結果を衰 8乃至衰13に示した。表8かちCaAl2O4:Eu 蛍光体については、Euが①.01モル(1.0モル %)の場合、残光初期時の輝度は低いものの100分後で市販標準品とほぼ同等に近い輝度が得ちれるものがあ* *り、更に哀9乃至哀13に示すように、共賦活剤を添加することにより大きく増感され、いずれの共賦活剤を用いても充分実用性の高い蛍光体を得ることができた。特にNd、SmおよびTmについてはその添加効果が極めて大きく市販品より一桁以上明るい超高超度の青色発光の蓄光性蛍光体が得られることが明かであり画期的な蛍光体といえる。図12にはこのNd、SmおよびTmを共賦活することにより得られた高超度蛍光体の長時間に亘る展光特性を調査した結果を示した。

【0042】なお、詳細には金属元素(M)としてカルシウムを用い。 誠活剤としてユウロビウムを用いるものの。 共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体として、5-(1)~(6) に示した蓄光性蛍光体の残光特性について表8に示した。

【0043】 【表8】

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
5-(1) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 0.002fl/k)	0.18	0.16	0.14
(2) CaA1.04:Eu (Eu: 0.024%)	0. 21	0.18	0.17
(3) CaA1.04:Eu (Eu: 0.2 EAX)	0. 25	0 27	0.35
(4) CaAl ₂ 0 ₄ :Eu (Eu: 1.0 +#%)	0.41	0.60	0.90
(5) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 5.0 +1/%)	0.37	0.45	0.65
(6) CaAl = 04 : Eu (Eu: 20 £1/%)	0. 25	0. 28	Q. 39

【① 0 4 4】また金属元素(M)としてカルシウムを用い、膨活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤としてネオジウムを用いた場合の蓄光性質光体として、5 - (7)~(12)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表9に示

した。 【0045】

【表9】

特開平7-11250

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(7) CaA1204:Eu, Nd) (Eu:1.04% Nd:0.00244%)	0.53	0.78	1.01
(8) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd) [En:1.040% Nd:0.0244%)	1. 05	1. 53	2.60
(9) CaAl.O.:Eu, Nd (Eu:1.04% Nd:0.2 4%)	8. 68	11.8	20.3
(10) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd (Eu:1.0+1/3 Nd:1.0 +1/3)	9.87	14. 0	25. 0
(11) CaAl _* O ₄ :Eu, Nd (Eu:1.0#A% Nd:5.0 #A%)	3.18	4. 51	8. 05
(12) CaAl ₄ O ₄ :Eu, Nd (Eu:1. 074% Nd:20 14/%)	0.84	1. 18	2.02

【① 0.4.6】更に金属元素(M)としてカルシウムを用い、 誠活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤としてサマリウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5-(1

[0047]

*した。

【表10】

3)~(18)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を衰10に示*

試 料 10 分後輝度 30 分後彈麼 100分後輝度 Std. CaSrS:Bi 1.00 1.00 1.00 (13) CaAl₂O₄:Eu, Sm (Eu:1.0ti% Sm:0.002tn%) 0.71 0.98 1.23 (14) GaAl20.: Eu, Sm (Eu: 1. Ota% Sm: 0. 02ta%) 0.94 1.43 2, 55 (15) CaAl2O4:Eu, Sm (Eu:1.645% Sm: 0.2 40%) 4.21 6.32 11.30 (16) CaA1204:Eu, Sm (Eu:1.04A% Sm: 1.0 4A%) 4.61 7.00 12. 5 (17) CaA1204:Eu, Sm (Eu:1.04M% Sm: 5.0 4A%) 2.14 3.25 5.80 (18) Ca41204:Eu, Sm 0.63 0.96 1.71 (Eu:1.04)% Sm:20 44%)

【① ①48】また金属元素(M)としてカルシウムを用い、 誠活剤としてユウロビウムを用い、 共賦活剤として ジスプロシウムを用いた場合の著光性蛍光体として、5 に示した。

[0049]

【表11】

-(19)~(24)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表!1

特開平7-11250

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(19) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:1.0±1% Dy:0.002±1%)	0.30	0.24	0. 20
(20) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Dy (Eu:1.04% Dy: 0.024%)	0.41	0.39	0.35
(21) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:1.0H/x Dy: 0.2 H/x)	0. 52	0.60	0.76
(22) GaAl ₂ O ₄ :Eu, Dy (Eu:1.04 <i>M</i> % Dy: 1.0 4 <i>M</i> %)	0. 76	0.90	1. 25
(23) CaAl _* O ₄ :Eu,Dy (Eu:1.0 1 0% Dy: 5.0 1 1%)	0.84	1. 18	1.76
(24) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Dy [Eu:1.0FM% Dy:20 FM%)	0.50	0. 58	0.76

【① 0 5 0】また金属元素 (M) としてカルシウムを用 * た。 い、賦活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として 【① ッリウムを用いた場合の整光性質光体として、5 - (25) 【ま ~(30)に示した蓄光性質光体の残光特性を衰12に示し*

> 試 10 分後輝度 30 分後轉度 100分後輝度 Std. CaSrS:Bi 1. 0 1. 0 1.0 (25) CaAlsO.: Eu, Im 1.04 1.36 1.81 (Eu: 1. OfA% Tm: 0. 002fA%) [26] CaAl₂O₄:Eu, To 2.09 2.65 3.75 (Eu: 1. Othx Im: 0. 02thx) (27) CaAl₂O₄:Eu, Tm (Eu:1.0E9% Tm:0.2E9%) 4.89 5.78 8.70 (28) CaAlzO4:Eu, Tm 6.55 9.04 18.6 (Eu: 1. Other Tm: 1. Other) (29) CaAl_zO₄:Eu, Tm (Eu: 1. O+1/% Tm: 5. O+1/%) 0.634 1.19 2.68 (30) CaAl₂0.:Eu, Tm 0.1510.358 0.755 (Eu: 1. 9+4% Tm: 20+11%)

【① 0 5 2】なお金属元素としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤としてランタン。セリウム。ブラセオジウム、ガドリニウム。<u>デルビウム</u>。ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム。ルテチウム、マンガン、スズ。ビスマスの元素のいずれかを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5 - (31)~(42)に示した蓄光性蛍光体の残光特性をまとめて衰1 3 に示し

20

[0053]なおこの5-(31)~(42)に示した蓄光性質 光体では、賦活剤としてのユーロビウム及び他の共賦活 剤は共に、<u>1</u>モル%づつ添加したものである。

【0054】 【表13】

[0051]

【表12】

特開平7-11250

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(31) CaAl ₂ O ₄ :Eu, La (Eu:1.0EM% La:1.0EM%)	0.52	0.67	0.81
(32) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Ce (Eu:1.0H% Ce:1.0H%)	0.84	1. 23	1.96
(33) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Pr (Eu:1.0 E JX Pr:1.0 E JX)	0.58	0.82	1.13
(34) CaAl 204: Eu, Gd (Eu:1.04M% Gd:1.04M%)	0. 66	0. 91	1. 26
(35) CaAi ₂ O ₄ :Eu,Tb (Eu:1.0HM% Tb:1.0HM%)	0.84	1.31	2. 08
(36) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Ho (Eu:1.0±M Ho:1.0±M)	0. 98	1.33	2.39
(37) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Er (Eu:1.0 1 /% Er:1.0 1 /%)	0. 56	0.76	0.98
(38) CaAl _* O ₄ :Eu, Yb (Eu:1.040% Yb:1.040%)	0.70	0. 91	1.28
(39) CaAl ₂ 0 ₄ :Eu, Lu (Eu:1.0t/% Lu:1.0t/%)	0.68	0.90	1.24
(40) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Mn (Eu: 1. DENS Mn: 1. OEMS)	0.31	0.42	0. 58
(41) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Sn (Eu:1. OF#% So:1. OF#%)	0.45	0.58	0.73
(42) CaAl.O.:Eu,Bi (Eu:1.OEMS Bi:1.OEMS)	0.25	0.33	0. 48

(0055)次に金属元素(M)としてカルシウムを用い、 臓活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤としてネオジウムを用いるものの、 同時に他の共賦活剤も添加した場合を裏緒例6として説明する。

実施例6. CaA!2 O4: Eu, Nd系蓄光性蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸カルシウムおよびアルミナに賦活剤としてユウロビウムを酸化ユウロビウム(Euz O3)として加え、これに共賦活剤としてネオジウムを加えたもの、及び、夏に他の共賦活剤として、ネオジウム以外のランタン、セリウム、フラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルアチウム、マンガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかをそれぞれその酸化物で添加したものに、フラックスとしてたとえば

1 _ £ 1

選散を 5g (0.08モル) 添加し、ボールミルを用いて充分に混合した後。この試料を電気炉を用いて窒素・水素混合ガス (97:3) 気流中 (流置:0.1リットル毎分)で、1300℃、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを蛍光体試料6-(1)~(43)とした。

【0056】ととでは、まず最初に、Eu: 1 モル%、Nd: 1 モル%、他の共賦活剤: 1 モル%として、各種 営光体試料を調整して、10分後輝度、30分後輝度及び10 分後輝度を測定した。その結果を、6 - (1) ~ (15)として、衰14に示す。

[0057]

【表14】

The second of the second second

特開平7-11250

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1. 0	1. 0
Caðl₂O₄:Eu,Nd	9. 87	14. 0	25.0
6- (1) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd, La	20.6	23. 2	29. 5
(2) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Ce	12.7	17. 5	26.9
(3) GaAl ₂ O ₄ :Fu,Nd,Pr	13.3	18. 1	27.7
(4) CaAl=0,:Eu, Nd, Sm	8. 20	12.6	22.6
(5) CaAlaO4: Eu, No, Gd	16. 7	21. 3	33.5
(6) CaAl 204: Eu, Nd, To	13.8	17. 2	25.5
(7) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd, Oy	14.8	18. 9	30.8
(8) CaAl 204: Eu, Nd, Ho	16. 5	21.6	34. 3
(9) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Er	15. 9	21.0	33.8
(10) CaAl ₂ O ₄ : Eu ₂ Nd, Tm	4. 17	6. 69	13.4
(11) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Yb	11.0	16. 9	27. 9
(12) GaAl _® O ₄ :Eu,Nd,Lu	10.2	15. 2	25. 2
(13) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Mn	6. 45	8. 01	11.9
(14) CaAlzO.:Eu,Nd,Sn	11.4	14. 1	21.2
(15) CaAl₂O₄:Eu,Nd,Bi	10.6	13. 5	21.4

【0.05.8】との例定結果から、ネオジウムと共に添加する共賦活剤の中で、残光輝度が特に優れるものとしては、ランタン、ジスプロシウム、ガドリニウム、ホルミウム、エルビウム等であることが確認された。そこで次に、Eu: 1 モル%、Nd: 1 モル%とした上で、ランタンの濃度を、0.2 モル%から20 モル%に変えて実

験を行った。その結果を、6 - (16)~(21)として、表 1 5に示す。

[0059]

【表15】

特開平7-11250

試。科	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	-1-0	1.0
(16) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd Eu:1.04% Nd:1.04%	9. 87	14: 0	25. 0
(17) CaAlaO.: Ev. Nd. La Eu:1.050% Nd:1.050% La:0.250%	14.1	18. 2	29. 3
(18) CaAl 204: Ev. Nd, La Eu: 1. DEM% Nd: 1. DEM% La: 8. 664%	15.5	18. 9	28. 5
(1) CaAl.O.:Eu,Nd,La Eu:1.DEN% Nd:1.DEN% La:1.DEN%	20.6	23. 2	29. 5
(19) Caal 30.: Es, Nd, La Eu: 1.0Es/8 Nd: 1.0Es/8 La: 2.0Es/8	1.42	1. 05	0. 858
(20) CaA120.: Eu, Nd, La Eu:1.040% Nd:1.040% La:4.040%	湖定限界		
(21) CaAla04: Eu, Nd, La Eu:1.046% Nd:1.046% La:20 T//%		測定限界	

武"料	10 分後輝度	30 分後類皮	160分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. 0	1. 0	1.0
(22) Caal_0.:Eu, Nd Eu:1.0tM% Nd:1.0tM%	9. 87.	14.0	25.0
(23) CaAl₂O₄: £u, Nd, Dy £u:1.0€%% Nd:1.0€%% Dy:0.2€A%	4. 32	6.76	12. 0
(24) CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd, Dy Eu: 1. Oth% Nd: 1. Oth% Dy: 0. Gta%	8. 91	14.0	24. 2
(7) CaAl ₂ O ₄ : En, Nd, Dy Eu: 1.0 H/% Nd: 1.0 H/% Dy: 1.0 H/%	14.8	18. 9	30.8
(25) CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd,Dy Eu:1.DEN% Nd:1.DEN% By:2.DEA%	12.1	18.3	27. 8
(26) CaAl gO.: Eu. Nd. Dy Eu: 1. OE#% Nd: 1. OE#% Dy: 4. OE#%	7. 49	10.3	16. 0
(27) CaAl ₂ O ₄ :Fu,Nd,Dy Eu:1.040% Nd:1.040% Dy:20 44%	1.84	1.29	0.998

特開平7-11250

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. 0	1. 0	1.0
CaAl_O_: Eu, Nd Eu:1. OEM Nd:1. OEM	9. 87	14. 0	25. 0
(28) C3A1.0.: Eu, Nd, Gd Eu:1.0 Eux Nd:1.0 Exx Gd:0.2 Eux	11.8	17. 4	30. D
(29) C2Al =0 .: Eu, Nd, Gd Eu: 1. OE//8 Nd: 1. OE//8 Gd: 0. 6E4/8	12.7	17. 8	29.8
(5) Caal 20.4: Fu. Nd. Gd En: 1. Of//% Nd: 1. Of//% Gd: 1. Of//%	16.7	21. 3	33. 5
(30) Caal 20. : Eu, Nd, Gd Eu: 1. Del% Nd: 1. Del% Gd: 2. Del%	10.8	15. 7	26. 5
(31) Caal 204: Eu, Nd, Gd Eu: 1. Otax Nd: 1. Otax Gd: 4. Otax	18. 0	21.7	29. 5
(32) CaAl *04: Eu, Nd, Gd Eu: 1. 074% Nd: 1. 974% Gd: 20 74%	1.01	0.764	0.590

【0.064】 E_{u} : $\underline{1}$ モル%、 N_{d} : $\underline{1}$ モル%とした上 * 【0.065】 で、ホルミウムの濃度を、 $\underline{0}$. $\underline{2}$ モル%かち $\underline{2.0}$ モル% (表 1.8】 に変えて実験を行った。その結果を、 $6-(33)\sim(37)$ として、 $\mathbf{3}$ 1.8 に示す。 *

試 科	10 分後輝度	30 分後歸度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1.0	1.0
CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd Eu:1.0 11 % Nd:1.0 11 %	9. 87	14.0	25. 0
(33) (3A1,0.: Eu, Nd, Ho Eu:1.044% Nd:1.04% No:0.241%	10.4	14. 4	25. 3
(34) CaAlaDa:Eu, Nd, Ho Eu:1.0EU% Nd:1.0EU% No:0.6EU%	12.0	16. 2	27. 0
(8) CaA1.04: Eu, Nd, Ho Eu: 1. Of//8 Nd: 1. Of//8 No: 1. Of//8	16. 5	21.6	34. 3
(35) CaAl 20 a: Eu, Nd, Ho Eu: 1. Oth/% Nd: 1. Oth/% No: 2. Oth/%	13. 4	16. 9	26. 3
(36) CaAl 204 : Eu , Nd , Ro Eu : 1 . OE/X Nd : 1 . OE/X Ho : 4 . OE/X	13. 3	16. 0	23. 5
(37) Caal 20. Eu, Nd, No Eu: 1. Of NX Nd: 1. Of NX Ho: 20 TNX	1.20	0.914	0. 782

【 $0\,0\,6\,6$ 】 $E\,u$: $\underline{1}$ \in 1.5 \pm 1.

特開平7-11250

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1. 0	1.0
CaAl:04:Eu,Nd Eu:1.048% Md:1.048%	9. 87	14.0	25. 0
(38) CaAlaO.:Eu.Nd, Er Eu:1.Ot#% Nd:1.Ot#% Er:0.2t#%	10.7	15. 1	27. 0
-(33) CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd, Er Eu:1. OEB% Nd:1. OEB% Er:0. 6EB%	10.3	14. 0	24.0
(9) CaAl ₂ O.:Eu,Nd,Er Eu:1.OE#% Nd:1.OE#% Er:1.OE#%	15. 9	21.0	33. 8
(40) Call.O.:Eu, Nd, Er Eu:1. DES% Nd:1. DES% Er:2. DEA%	16. 4	21.1	32. 3
(41) CaA1204:Eu,Nd, Er Eu:1.044% Nd:1.044% Er:4.044%	17.3	21. 7	30.8
(42) Caal 10.: Eu, Nd, Er Eu: 1. Otax Nd: 1. Otax Er: 6. Otax	20. 1	21.3	28.5
(43) CaAl.O.:Eu,Nd, Er Eu:1.06/% Nd:1.06/% Er:10 E/%	17.5	17. 8	22.0

【0069】また図13には本質光体のうち、共脈活剤 としてネオジウムを用いたものの、励起スペクトル及び* * 刺激停止後30分を経過した後の残光の発光スペクトルを示した。更に図14には、共賦活剤としてサマリウムを用いたものの、励起スペクトル及び刺激停止後30分を経過した後の脱光の発光スペクトルを示した。

【0070】発光スペクトルのピーク液長はいずれも約500nmで緑色の発光であることから、衰20には、その残光特性を市販品で緑色に発光する2nS:Cu替光性蛍光体(根本特殊化学(株)製:品名GSS、発光ピーク波長:530nm)と比較して、刺激停止後10分、30分割よび100分後の残光強度を相対値で示した。

【0071】 【表20】

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. ZnS:Cu	1.0	1.0	1.0
BaAlgO4:Eu, Nd Eu:1.04N% Nd:1.04N%	1.23	1.14	0.885
BaAl204:Eu, Sm Eu: 1.040% Sm: 1.040%	0. 982	0.911	0.768

【0072】との衰20から、BaA12 O4:Eu, Ndは2nS:Cu蓄光性蛍光体よりも刺激停止後30分程度は残光輝度に優れていることがわかる。またBaA12 O4:Eu, Smは2nS:Cu蓄光性蛍光体よりも若干残光輝度が劣る結果が得られた。しかしながEuあるいは他の共賦活剤を添加せず、BaA12 O4結晶のみで実験した結果、蛍光及び残光がまったく認めち

れないことが確認されているので、Eu及びNdあるいはSm添加による賦活効果が得られることは明らかである。

【0073】なお、B8A12 O4: Eu系質光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(衰24及び25参照)。次に金属元素(M)と

して、カルシウムとストロンチウムとの混合物を用いた 場合について、実施例8として説明する。

実施例8. Srx Ca1-X A ! ? O4 系蓄光性蛍光体の 台成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれでれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウムを、共眠活剤としてランタン。セリウム、プラセオジウム、ネオジウム。サマリウム、ガドリニウム、テリビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテテウム、マンガン、スズ。ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして何えば硼酸を 5g(0.08 モル)添加し、既述の方法によりでSrx Сa1-ҳ А 1 2 О 4 系蛍光体試料を合成した。

【① 0 7 4 】得られた営光体の代表特性としてSェ0.5 Ca0.5 Al2 O4: Eu. Dy営光体(Eulew %. Dylew%添加)の残光の発光スペクトルを調査した結果を図15に示した。図からSェの一部がCaに置換されるとその発光スペクトルは短波長側にシフトし、SェA!2 O4 系営光体による発光とCaAl2 O4系営光体の発光の中間色の残光を得られることが明かとなった。

【0075】次に賦活剤および共賦活剤としてEuおよびDyをそれぞれ1モル%添加したSrx Ca1-x A!2 O4 承貨光体試料の残光特性を調査した結果を図16に示した。この図16からいずれの蛍光体についても図中の破滅で示した市販標準品と比較して同等以上の優れた残光特性を有する実用性の高い蓄光性蛍光体が得られるととが分かる。次に金属元素(M)として、ストロンチウムとバリウムとの複合物を用いた場合について、実施例9として説明する。

実施例9. Srx Ba1-x Al2 O4 系蓄光性蛍光体の 台成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸バリウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウムを、共賦活剤としてランタン。セリウム、プラセオンウム、ネオンウム、サマリウム、がドリニウム、テリビウム、ジスプロシウム。ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム。ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして例えば硼酸を 5℃(0.08 モル)添加し、既述の方法によりSFX В a 1-X A 1 2 O 4 系蛍光体試料を合成した。

【0076】得られた蛍光体の代哀特性としてEuを<u>1</u>モル%、Dyを<u>1</u>モル%添加して調整したSrX Ba1-XA12 O4 系蛍光体試料の残光特性を調査した結果を

من حلى للوعند حرسه تعشر بعرسه المساهر والتعارب

の優れた残光特性を有する実用性の高い著光性蛍光体が 得られることが分かる。次に金属元素(M)として、ストロンチウムとマグネシウムとの複合物を用いた場合に ついて、実施例10として説明する。

衰縮例1 0. S r x M g 1-x A ! 2 O 4 系蓄光性蛍光体 の合成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸マグネシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウムを、共賦活剤としてランタン、セリウム、ブラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テリビウム、シスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素を添加したものに、フラックスとして例えば硼酸を 5g(0.08 モル) 添加し、既達の方法によりSFX Mg1- \times A 12 O 4 系蛍光体試料を合成した。得られた蛍光体の代表特性としてEuをleル%、Dyをleル%添加して調整したS \times Mg1- \times A 12 O 4 系蛍光体試料の残光特性を調査した結果を図18に示した。

【0077】この図18から、ストロンチウム/マグネシウムが0.1/0.9の場合を除いて、いずれの営光体についても図中の破線で示した市販標準品と比較して同等以上の優れた残光特性を有する実用性の高い整光性営光体が得られることが分かる。次に金属元素(M)として、復数の金属元素を用い、かつ賦活剤としてユウロビウムを用い、更には共賦活剤を2種類用いた場合について、実施例11として説明する。

実施例11. Ca1-X SrX A 12 O4 : Eu. Nd, X蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウム1モル%を、共賦活剤としてネオジウム1モル%を加え、夏に他の共賦活剤として、ランタン、ジスプロンウム、ホルミウムの元素のいずれかを1モル%添加したものに、フラックスとして例えば硼酸を 58(0.08 モル)添加し、既述の方法によりでCa1-X SrX Al2 O4 : Eu、Nd、X系蛍光体試料11-(1)~(9)を合成し、その販光特性を調査した。

【0078】まず、試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウム<u>1</u>モル%を、共賦活剤としてネオジウム<u>1</u>モル%を加え、戻に他の共賦活剤として、ランタンを<u>1</u>モル%添加したものを11-(1)~(3)として、衰21に示す。

[0079]

JP,07-011250,A

STANDARD C ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

RELOADI PREVIOUS PAGE NEXT PAGE LIDETAIL

特開平7-11250

試料	10 分後輝度	30 分後開度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.0	1. C	1.0
Callada: Eu, Nd	9. 87	14. 0	25. 0
11- (1) (Cao. » Sr., 1) Al. O.: Eu. Nd. La	15. 2	17. 1	19:0
(2) (Caa. + Sro. s) Al 204: Eu, Nd, La	5. 53	4. 96	3.35
(3) (Cao. , Sro. s) Al 204: Eu, Nd, La	6.30	3.08	湖定限界

【0080】また試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ比率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロビウム<u>1</u>モル%を、共賦活剤としてネオジウム<u>1</u>モル%を加え、更に他の共賦活剤として、ジスプロシウムを1モル%添加し*

*たものを11-(4)~(6)として、表22に示す。

[0081]

【表22】

試 料	10 分後輝度	36 分後障度	100分後頻度
Std. CaSrS:Bi	1. 0	1. 0	1. 0
CaAl ₂ O ₄ : Eu, Nd	9. 87	14.0	25.0
(4) (Cao. 9 Sro. 1) Al. D. : Eu, Nd. Dy	13. 2	14.6	20.4
(5) (Cao Sro. s) Al=D4: Eu, Nd, Dy	8.00	7.46	9.05
(6) (Cao. 5 Sro. 5) AlaDa: Eu, Nd, Dy	3. 36	3. 08	測定限界

【① 082】また試薬特級の炭酸ストロンチウムと炭酸カルシウムをそれぞれ化率を変えて調合しその試料にアルミナを加え、さらに賦活剤としてユウロピウム1モル%を、共賦活剤としてネオジウム1モル%を加え、更に他の共賦活剤として、ホルミウムを1モル%添加したも※

※のを11-(7) ~(9) として、表23に示す。

[0083]

【表23】

試 科	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std., CaSrS:Bi	1. 0	1.0	1. 0
CaAl 204: Eu, Nd	9. 87	14.0	25.0
(7) (Cao. s Sro. 1) Al 204: Eu, Nd, Ho	13. 9	15. 3	21.4
(8) (Cao. + Sro. s) AlzD4: Eu, Nd, Ho	8. 25	7. 81	9. 95
(9) (Cao. 5 Sro. 5) AleDa: Eu, Nd, Ho	2. 91	2.62	3.65

[0084] これらの側定結果から、金属元素(M)が、カルシウム及びストロンチウムからなる複数の金属元素(M)を用い、賦活剤としてユウロピウムを添加し、かつ複数の共賦活剤を添加した場合であっても、10分後超度を含めて、CaSrS:Biに比べて優れていることが確認できた。

臭鎚倒12. 耐湿特性試験

本発明により得られた蓄光性蛍光体の耐湿特性を調査した結果を表24に示した。

【0085】との調査では、複数の蛍光体試料を、40 で、95%RHに調湿した恒温恒湿槽中に500時間放 置しその前後における超度変化を測定した。 表から、いずれの組成の蛍光体も湿度に対してほとんど影響を受け ず安定であることが分かる。

[0086]

【表24】

((x,y,y)) = (1-(x,y)) + (-x,y)

特開平7-11250

試 料	試験前	試験後
SrA1=04 : Eu. Dy (Eu:1.04% Dy:1.04%)	1.0	1.01
CaAl ₂ U ₄ ; Eu, No (Eu:1.0tl/% Nd:1.0tl/%)	1. 0	0.99
Sro. sCao. sAleD4:Eu,Dy (Eu:1.04% Dy:1.04%)	1.0	1.00
Sro. =Bao. =A1a0a:Eu, Dy (Eu:1.0EM Dy:1.0EM)	1. 0	0. 99
Sro. 5Mgo. 6Al 2O4: Eu, Dy (Eu:1.0EM Dy:1.04M%)	1. 0	1.02

【()()87】実施例13. 耐光性試験結果

本発明により得られた蓄光性党光体の耐光性試験を行なった結果を硫化亜鉛系営光体の結果と比較して表25に示した。この試験は、JIS規格に従い、試料を飽和湿度に調湿した透明容器内に入れ300%の水銀灯下30cmの位置で3時間、6時間及び12時間光照射し、そ*

*の後の輝度変化を測定した。

• • .

【0088】表から従来の確化亜鉛系蛍光体と比較して 極めて安定であることが分かる。

【0089】 【表25】

試 料	試験而	3時間後	6時間後	12時間後
Std. ZnS: Cu	1. 0	0.91	0.82	0. 52
SrAl₂O₄ : £u, Dy (Eu:1.0€8% Dy:1.0€8%)	1. 0	1. 01	1. 00	1. 01
CaAlsO4 : Eu, Nd (Eu:1.050% Nd:1.050%)	1. 0	1.00	1.01	1. 00
Sro. 5Cao. 5A1 804: Eu, Dy (Eu:1.040% Dy:1.046%)	1. 0	1.00	0.99	1.00
Sro. sBao. sAlsO4:Eu, Dy (Eu:1.040% Dy:1.040%)	1.0	1.01	1.01	1.01
Sro. 5Mga. 5AlsO4: Eu, Dy (Eu:1. O+MS Dy:1. O+MS)	1. 0	1.00	1. 00	0.99

[10090] このような本発明による整光性蛍光体は、 程々の製品の表面に塗布して使用することもできるが、 フラスチック、ゴムあるいはガラス等に混入して使用す ることもできる。 戻に、従来から使用されていた。 硫化 物系整光性蛍光体に置き換えるて、例えば各種計器、夜 行時計の文字盤、安全標識板等の用途に用いると、その 長時間の高輝度幾光特性から、極めて優れたものとな ※

× 5.

[0091]また本蛍光体は、極めて優れた高輝度長残光特性を有することに加えて、酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れる点から、従来の用途に加えて、新たに下記のような用途が考えられる。

乗り物の表示:飛行機、船、自動車、自転車、鍵あるいは鍵穴

(標識の表示:道路交通標識、直線表示、ガードレールへの表示、痕業用ブイ 山道等の案内表示、門から玄関への案内表示、ヘルメットへの表

示

屋外の表示:看板、建物等の表示。自動車の健穴表示

屋内の表示: 電気器具のスイッチ類

文房具領:筆記具、夜行インキ領、地図、昼座表

おもちゃ頻 : ジグソーパズル 特殊な利用 : スポーツ用ボール

- 浦 18-

(時計等に用いる)液晶用のバックライト 放電管に使用するアイソトープの代替え

[0092]

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、従来から知られている論化物系蛍光体とは全く異なる新規の替光性蛍光体材料に関するものであり、市販の硫化物系蛍光体と比べても遥かに長時間、高輝度の残光特性を有し、更には酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】SrAl2 O4:Eu党光体の結晶構造をXR Dにより解析した結果を示したグラフである。

【図2】SrA12 O4:Eu蛍光体の励起スペクトルと刺激停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

【図3】SrAl2O4:Eu党光体の残光特性を2n:S党光体の残光特性と比較した結果を示したグラフである。

【図4】SrA12 O4: Eu 蛍光体の熱発光特性を示したグラフである。

【図5】SrA12 O4:Eu, Dy蛍光体の残光特性をZn:S蛍光体の残光特性と比較した結果を示したグラフである。

【図6】 SrAl2 O4: Eu, Dy 蛍光体の熱発光特 性を示したグラフである。

【図7】 SrAl2 O4: Eu, Nd 蛍光体の熱発光特性を示したグラフである。

【図8】 CaAl2 O4: Eu 系営光体の結晶構造をX RDにより解析した結果を示したグラフである。

【図9】CaA12 O4:Eu系営光体のうち共賦活剤

としてネオジウムあるいはサマリウムを用いた蛍光体の 熱発光特性を示したグラフである。

The second of the second secon

【図10】 CaA!2 O4 : E u 系蛍光体のうち共賦活 剤としてジスプロシウムあるいはトリウムを用いた蛍光 体の熱発光特性を示したグラフである。

【図11】CaA12 O4: Eu系蛍光体の刺激停止後5分を経過した後の発光スペクトルを示したグラフである。

【図12】 CaAI2 O4: Eu, Sm蛍光体及びCa AI2 O4: Eu, Nd蛍光体の残光特性を2n: S蛍 光体の残光特性と比較した結果を示したグラフである。

【図13】BaA!2 O4:Eu, Nd 蛍光体の励起スペクトルと刺液停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

【図14】BaA!2O4:Eu,Sm営光体の励起スペクトルと刺激停止後30分を経過した後の発光スペクトルとを示したグラフである。

【図15】 Sr0.5 Ca0.5 A 12 O4 : Eu. Dy営 光体の発光スペクトルを示したグラフである。

【図16】 Srx Ca1-x A!2 O4 : Eu, Dy 蛍光体の残光特性を2n: S蛍光体及びCaSrS: B!蛍光体の残光特性と比較したグラフである。

【図17】 Srx Ba1-x A!2 O4 : Eu, Dy 受光体の残光特性を2n: S蛍光体の残光特性と比較したグラフである。

【図18】 Srx Mg1-x A!2 O4: Eu, Dy 対先 体の残光特性を Zn: S蛍光体の残光特性と比較したグ ラフである。